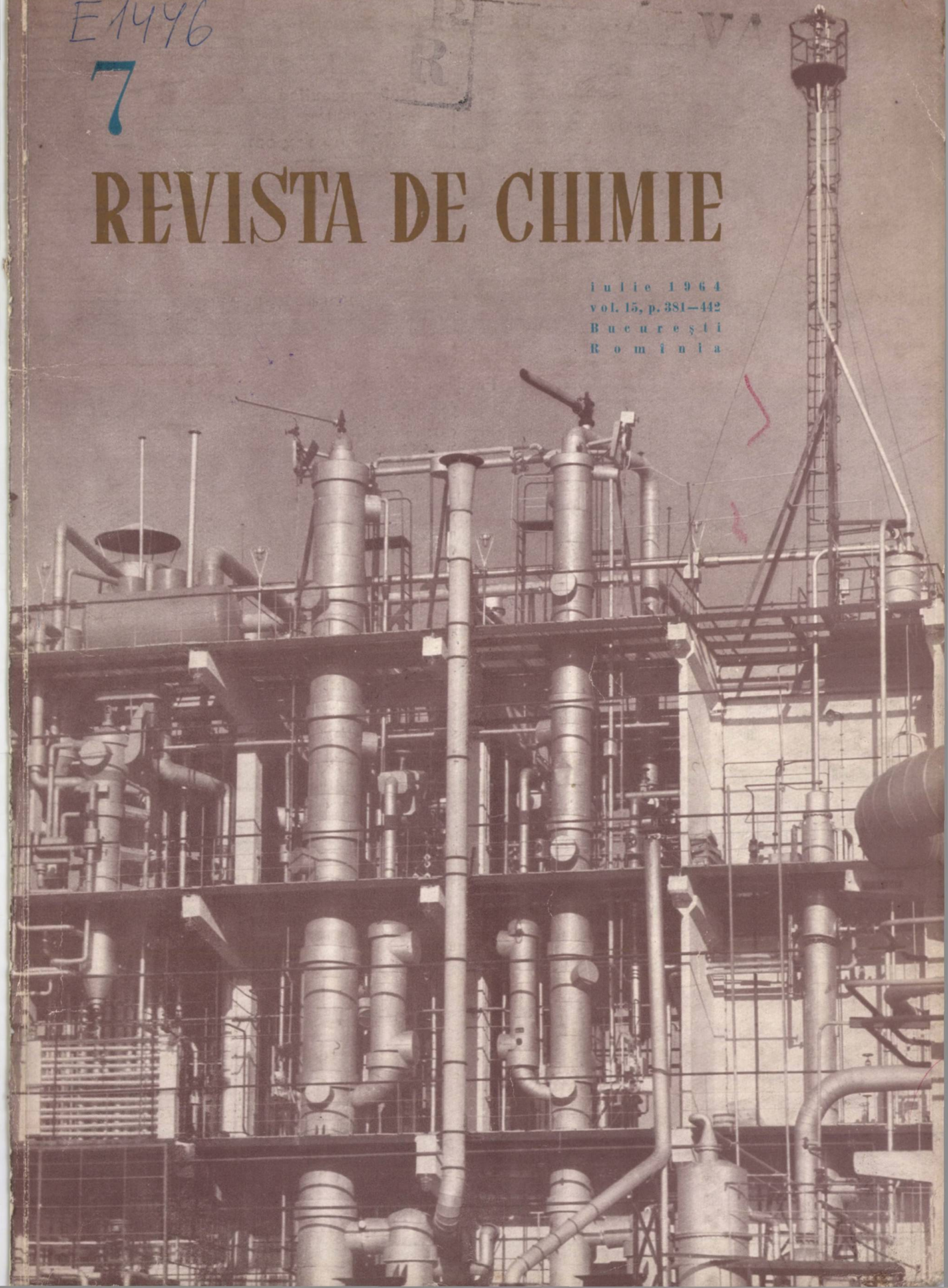
E1446
7

REVISTA DE CHIMIE

iulie 1964
vol. 15, p. 381—442
București
România



Uzina 1 MAI

Produse fitofarmaceutice

- Heclotox 1,5% HCH
- Heclotox 3% HCH
- Duplitox (3% HCH + 3,5% DDT)
- Concentrate emulsionabile
- Diclordon sodic
- Tiradin
- Cartofin
- Rozan
- Antan
- Rozitan

Insecticide soluții (BLC)

- Detexan 3,5% DDT
- Deparatox (1% HCH + 3,5% DDT)
- Novitox
- Detexan super
- Deparatox super
- Hortofor

Produse farmaceutice

- Acid boric
- Carbonat bazic de magneziu
- Oxid de magneziu
- Sulfat de bariu
- Oxigen medicinal
- Sublimat coroslv

Produse anorganice tehnice

- Acid boric
- Borax
- Clorură de bariu cristalizată
- Sulfat de bariu pastă
- Sublimat corosiv
- Carbonat bazic de magneziu
- Oxid de magneziu

Săruri galvanice

Săruri pentru tratamente termice

Stabilizatori pentru materiale plastice

- Sulfat tribazic de plumb
- Săpun de plumb
- Săpun de stearat de calciu
- Borat de calciu
- Ortosilicat de plumb

Produse antiincendiare

- Praf unic special
- Praf unic obișnuit
- Ignifug textil
- Pulvogen

Îngrășăminte mixte (pentru legume, pomi și fructe)

Argon pentru corpuri de iluminat și argon pentru sudură în atmosferă de gaz inert

Oxigen

UZINA 9 MAI

BUCUREȘTI
Bd. ION ȘULEA nr. 246 BIS
TELEFON 21.20.80

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

ST. ANASTASIU, R. IORDĂNESCU, R. MIHAIL și R. ISTRĂȚOIU	381—385	Nou procedeu de purificare a poliolefinelor cu greutate moleculară ridicată, cu ajutorul agenților de suprafață
T. AMBRUȘ, L. TINCU, C. MĂRCULESCU și N. BĂRBULESCU	386—389	Unele aspecte asupra sintezei *N*-metilamidei acidului *O,O*-dimetilditiofosforilacetic
CL. VASILIU-OPREA și CR. SIMIONESCU	390—403	Cîteva aspecte ale teoriei polimerizării radicalice
P. CIOCOIU, A. DINESCU, R. DINESCU, FR. GOTHARD, I. MINEA, R. RUSSU și S. SOLACOLU	404—408	Sinteza și aplicațiile unor site moleculare. II. Sinteza unor site moleculare granulate din caolină
A. HERZ	409—411	Uscarea unor materiale în pat fluidizat
M. PAȘCALĂU și M. PECULEA	412—413	Aparat de reglare automată după un program dat a debitului de reflux
C. UNGUREANU	414—415	Analiza spectrală a carbonului din oțelurile slab aliate
G. STĂNESCU, O. RĂDULESCU și M. KEUL	416—419	Metode spectrofotometrice în infraroșu pentru analiza unor insecticide organofosforice
N. ROSENZWEIG	420—422	Aplicarea mașinilor electronice de calcul în chimie

SCURTE COMUNICĂRI

W. H. UNTERMAN	423	Observații asupra dozării spectrofotometrice a griseofulvinei din lichidul de fermentație
V. FLOREA, EL. AITEANU și M. MEDIANU	423	Contribuții la metodologia de control fizico-chimic al sulfatului de aminosidină (Gabbromiciu)
I. MAHLIS	424	Obținerea acizilor nucleici din drojdia de bere
P. GRINȚESCU, I. CALAFETEANU și C. IVAN	424	Contribuții la dozarea clorhidratului de 2-(naftilmetil)-2-imidazolin (Rinofug)
I. D. BUZULICĂ	424—427	Dozarea complexometrică a zincului în amestecurile și vulcanizatele de cauciuc

INFORMAȚII ECONOMICE

428—429

CRONICĂ

430

DOCUMENTARE

431—440

CĂRȚI NOI

441—442

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, acad. prof. dr. ing. **C.D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, ing. **I. Velea**, prof. dr. ing. **M. Zapan**

Fotografia de pe coperta I reprezintă instalația de acrilonitril de la Uzina de fibre sintetice-Săvinești

The front cover I shows the acrylonytrile plant at the work for synthetic fibres Săvinești.

CLORATOR IWO—4 MIJLOC EFICACE, SIMPLU ŞI ECONOMIC PENTRU DEZINFECTAREA APEI

CLORATOR IWO—4 = igienă
= sănătate
= protecţia plantelor
= protecţia apelor

CLORATOR IWO—4 se utilizează la dezinfectarea apelor potabile, apelor de piscine, instalaţiilor igienice şi apelor industriale

VARIMEX
PTHZ
WARSZAWA

EXPORTATOR: SOCIETATEA POLONEZĂ DE COMERŢ EXTERIOR

VARIMEX

POLONIA, VARŞOVIA, STR. WILCZA 50/52
TELEGRAME: VARIMEX — VARŞOVIA

Livrează:

Antiepileptice
Cofeină
Hormoni Organopreparate
Relaxanţi muşchiulari
Sedativi Hipnotice

Informaţii pentru export:
Deutscher Innen-
und Aussenhandel Chemie
Berlin C2, Georgenkirchplatz 6—12

VEB ARZNEIMITTELWERK DRESDEN

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

St. Anastasiu, R. Iordănescu, R. Mihail and R. Istrăţoiu: **A new purification process of polyolefines with high molecular weight by means of surface active agents.**

The polyolefines obtained by polymerization with organometallic catalysts mixed with salts of the transitory elements of the groups IV, V and VI of the periodical system retain some catalytic traces. These impair the qualities of the polymer (colour, light, stability, oxidation stability, electrical properties) furthermore causing corrosion of the processing equipment. As a consequence, the purification problem has been tackled on a world-wide scale without being yet solved from the technical and economic viewpoint.

The authors present a new original purification process by means of ionic surface active agents. In this process, purification consists in polymer washing with ionic surface active agent solutions in the presence of non-polar or slightly polar solvents. A high level of purity (0,01—0,03% ash in the polymer) was reached.

Rev. Chim. **15**, 7, p. 381
D.C. 678.742.092.46: 661.185.068: 66.092.46

T. Ambruş, L. Tincu, C. Mărculescu and N. Bărbulescu: **Some aspects concerning the synthesis of the *N*-methylamide of the *O*, *O*-dimethyldithiophosphorylacetic acid.**

The synthesis of the *N*-methylamide of the *O*, *O*-dimethyldithiophosphorylacetic acid — active substance of the insecticide commercially known as Rogor, Phosphamid etc. was studied.

The following operations are involved: preparation of methylchloracetate in continuous or semi-continuous flow without catalyst with a yield of about 90%; from this ester and methylamine *N*-methylchloracetamide was obtained at 0°C, the yield being about 88—90%; then, obtention of the *O*, *O*-dimethyldithiophosphoric acid from phosphorus pentasulphide and methyl alcohol, in kerosene medium, at 50—65°C and transformation into natrium salt (yield about 75%). The condensation of the mentioned salt with *N*-methylchloracetamide in a water-toluene medium at 65°C leads to technical phosphamide, semicrystalline mass with $n_D^{50} = 1{,}530-1{,}533$. The yield was over 80%.

Rev. Chim. **15**, 7, p. 386
D.C. 632.951: 547.298.1: 547.419.1: 661.718.1

Cl. Vasiliu Oprea and Cr. Simionescu: **Some aspects of the theory of radicalic polymerization.**

After a brief presentation of the main steps of the radicalic polymerization process, the authors discuss some important aspects of the kinetics of radicalic polymerization processes, giving a series of indications concerning the establishment of the basic kinetic equations and the mechanism of radicalic polymerization. With respect to the initiation mechanism of this process, one presents the different experimental ways of obtaining the monoradicals initiating the vinylic polymerization (initiation with products of the peroxides and hydroperoxides, azoic derivatives, redox, thermal, photochemical, radiochemical and mechanical initiation). One also discusses the chain increasing reactions as well as those producing the interruption of chain increase. Other important features of radicalic polymerization discussed in greater detail include the chain transfer and inhibation reactions, chain transfer due to the displacement of a mobile atom (namely the most frequent case of a hydrogen atom); the chain transfer through the intermediary of the monomer and inhibitors etc.

Some considerations concerning the obtention of block and grafted polymers are being made in conclusion.

Rev. Chim. **15**, 7, p. 390
D.C. 542.952.6: 547.024: 54—92: 678.743.095.26

P. Ciocoiu, A. Dinescu, R. Dinescu, Fr. Gothard, I. Minea, R. Russu and S. Solacolu: **The synthesis and applications of the molecular sieves.** Note 2. **The synthesis of some granulated kaolin molecular sieves.**

The authors present the results of researches carried out for synthesizing some granulated molecular sieves without binder addition starting from kaolin. One discusses the influence of different parameters of the synthesis on the persorption capacity of synthesized molecular sieves (considered as a quality index) giving some comparative data concerning the mechanical resistance of these and other molecular sieves.

Rev. Chim. **15**, 7, p. 404
D.C. 541.183.2: 66.074.92

Contents

St. Anastasiu, R. Iordănescu, R. Mihail and R. Istrăţoiu, **A new purification process of polyolefines with high molecular weight by means of surface active agents** 381
T. Ambruş, L. Tincu, C. Mărculescu and N. Bărbulescu, **Some aspects concerning the synthesis of the *N*-methylamide of the *O*, *O*-dimethyldithiophosphorylacetic acid** 386
Cl. Vasiliu Oprea and Cr. Simionescu, **Some aspects of the theory of radicalic polymerization** 390
P. Ciocoiu, A. Dinescu, R. Dinescu, Fr. Gothard, I. Minea, R. Russu and S. Solacolu, **The synthesis and applications of molecular sieves.** Note 2. **The synthesis of some granulated kaolin molecular sieves** 404
A. Herz, **The drying of some materials in fluidized bed** 409
M. Paşcalău and M. Peculea, **An apparatus for automatic programmed adjusting of the reflux flow** 412
C. Ungureanu, **The spectral analysis of carbon in low alloyed steels** 414
G. Stănescu, O. Rădulescu and M. Keul, **Infrared spectrophotometric methods for the analysis of some organophosphoric insecticides** 416

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE
N. Rosenzweig, **The utilization of electronic computers in chemistry** 420

BRIEF REPORTS
H. W. Unterman, **Some remarks concerning the spectrophotometric determination of griseofulvine in the fermentation liquid** 423
V. Florea, E. Aiteanu and M. Medianu, **Contributions to the physical-chemical control methodology of aminosidine sulphate (Gabbromycin)** 423
I. Mahlis, **The obtention of nucleic acids from beer yeast** 424
P. Grinţescu, I. Calafeteanu and C. Ioan, **Contributions to the determination of 2-(naphtyl-methyl)-2-imidazoline chlorhydrate (Rinofug)** 424
I. D. Buzulică, **The complexometric determination of zinc in rubber mixtures and vulcanisates** 424

ECONOMIC NEWS 428
DOCUMENTATION 431
NEW BOOKS 441

A. Herz: **The drying of some materials in fluidized bed.**

The manifold possibilities of the technical application of the principle of fluidisation of granulated materials are described. The drying of sodium bichromate crystals although initially not fluidisable has been attempted and solved by introducing as tirrer into the fluidiser. The parameters established on a laboratory scale for the industrial plant as well as the parameters and operating conditions of the industrial equipment are pointed out.

Rev. Chim. **15**, 7, p. 409
D.C. 661.876.23.047.59: 546.766.33—85: 66.096.5

M. Paşcalău and M. Peculea: **An apparatus for the automatic programmed adjusting of the reflux flow.**

An apparatus intended for laboratory and pilot plants serving to the precise variation of reflux and extraction in distillation and fractioning columns, covering a wide range of uses is presented.

The system is controlled by an electronic timer, with the possibility of a simultaneous drive for 5 channels. The apparatus consisting of the electronic unit and one or two electromagnetically controlled valves with highly efficient condensers works completely automatically.

Rev. Chim. **15**, 7, p. 412
D.C. 542.48.001.6: 66.048: 621.385—52

G. Stănescu, O. Rădulescu and M. Keul: **Infrared spectrophotometric methods for the analysis of some organophosphoric insecticides.**

The authors worked out the determination method of two organophosphoric

insecticides, phosphotox R and E using as determination bands the 3420 cm^{-1} band, characteristic to the N—H band for phosphotox R and the 650 cm^{-1} band due to the P=S band for phosphotox E. The results have been checked on a series of synthetic mixtures containing the basic products and main impurities.

The method has been applied to the analysis of phosphotox R and E prepared in laboratory.

Rev. Chim. **15**, 7, 0, 416.
D.C. 632.951: 661.718.1: 545.82

N. Rosenzweig: **The utilization of electronic computers in chemistry.**

Analogous, digital and combined computers are sucessfully used to investigate, design and direct chemical processes. Both modelling and optimizing meet with specific defficulties.

It has been seen from the practical applications that classical processing methods and industrial automation are often revolutionised by the rational introduction of computers.

Rev. Chim. **15**, 7, p. 420.
D.C. 66.01—52: 621.385.001.2: 512

H. W. Unterman: **Some observations concerning the spectrophotometric determination of griseofulvine in the fermentation liquid.**

Additional impurities hindering the determination of the antibiotic by the ultraviolet spectrophotometric method sometimes biosynthesize in fermentation liquids. It has been established that such impurities can be removed from the mycellar extracts by adsorption on active coal after which the spectrophotometric method may be used.

Rev. Chim. **15**, 7, p. 423.
D.C. 615.779.936: 545.823

St. Anastasiu, R. Iordănescu, R. Mihail und R. Isträţoiu: **Ein neues Reinigungsverfahren der Polyolefine mit hohem Molekulargewicht mit Hilfe von oberflächenaktiven Mitteln.**

Die durch Polymerisierung mit metallorganischen Katalysatoren im Gemisch mit Salzen der Übergangselemente der IV, V und VI-ten Gruppe des periodischen Systems erzeugten Polyolefine enthalten noch katalytische Rückstände. Diese vermindern einerseits die Qualität des Polymeren (Farbe, Dichtbeständigkeit, Oxydationsbeständigkeit, elektrische Eigenschaften) und andererseits rufen sie die Korrosion der Verarbeitungsmaschinen hervor.

Das Problem der Reinigung wurde in sämtlichen Ländern angegriffen, ohne jedoch vom technisch-wirtschaftlichen Standpunkt gelöst zu werden.

Die Verfasser beschreiben ein neues originelles Reinigungsverfahren mit Hilfe von ionogenen oberflächenaktiven Mitteln. Die Reinigung besteht in der Waschung des Polymeren mit Lösungen der oberflächenaktiven Mittel in Gegenwart von nichtpolaren oder schwach polaren Lösungsmitteln. Es wurde ein hoher Reinigungsgrad erzielt (0,01—0,03% Asche in Polymeren).

Rev. Chim. **15**, 7, S, 381.
D.K. 678.742.092.46: 661.185.068: 66.092.46

Inhalt

St. Anastasiu, R. Iordănescu, R. Mihail und R. Isträţoiu, **Ein neues Reinigungsverfahren der Polyolefine mit hohem Molekulargewicht mit Hilfe von oberflächenaktiven Mitteln** 381

T. Ambruş, L. Tincu, C. Măreulescu und N. Bărbulescu, **Einige Aspekte der Synthese des *N*-Methylamids der *O*, *O*-Dimethyldithiophosphorylessigsäure** 386

Cl. Vasiliu Oprea und Cr. Simionescu, **Einige Aspekte der Theorie der Polymerisation durch Radikale** 390

P. Ciocoiu, A. Dinescu, R. Dinescu, Fr. Gothard, I. Minea, R. Russu und S. Solacolu, **Die Synthese und Anwendungen der Molekularsiebe. 2. Notiz. Die Synthese von granulierten Molekularsieben aus Kaolin** 404

A. Herz, **Die Trocknung einiger Materialien im Wirbelbett** 409

M. Paşcalău und M. Peculea, **Apparat mit gesteuerter Automatregelung der Rückflussmenge** 412

C. Ungureanu, **Die Spektralbestimmung des Kohlenstoffes in schwach legierten Stählen** 414

G. Stănescu, O. Rădulescu und M. Keul, **IR-spektrophotometrische Methoden fur die Bestimmung von phosphororganischen Insektiziden** 416

FÜR DEN JUNGINGENIEUR

N. Rosenzweig, **Die Anwendung der elektronischen Rechenmaschinen in der Chemie** 420

KURZREFERATE

H. W. Unterman, **Bemerkungen zur spektrophotometrischen Bestimmung des Griseofulvins in der Gärungsflüssigkeit** 423

V. Florea, E. Aiteanu und M. Medianu, **Beiträge zur Methodik der physikalisch-chemischen Kontrolle des Aminosidinsulfats (Gabbromicin)** 423

I. Mahlis, **Die Erzeugung von Nucleinsäuren aus Häfe** 424

P. Grinţescu, I. Calafeteanu und C. Ioan, **Beiträge zur Bestimmung des 2-(Naphtyl-Methyl)-2-imidazolinchlorhydrats (Rinofug)** 424

I. D. Buzulică, **Die komplexometrische Bestimmung von Zink in Mischungen und Kautschuk-Vulkanisaten** 424

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 428

DOKUMENTIERUNG 431

NEUE BÜCHER 441

T. Ambruş, L. Tincu, C. Măreulescu und N. Bărbulescu: **Einige Aspekte der Synthese des *N*-Methylamids der *O*, *O*-Dimethyldithiophosphorylessigsäure.**

Die Verfasser untersuchten die Synthese des *N*-Methylamids der *O*, *O*-Dimethyldithiophosphorylessigsäure, welche die Aktivsubstanz des Insektizids, das unter dem Handelsnahmen Rogor, Phosphamid u.a. bekannt ist, darstellt.

Die Synthese besteht aus folgenden Phasen: die kontinuierliche oder halbkontinuierliche Herstellung des Methylchloracetats ohne Katalysator mit einer ca. 90%-igen Ausbeute; die Umsetzung dieses Esters mit Methylamin zu *N*-Methylchloracetamid bei 0°C mit einer Ausbeute von 88—90%; die Herstellung der *O*,*O*-Dimethyldithiophosphorsäure aus Phosphorpentasulfid und Methanol in Gegenwart von Petroleum bei 50—65°C und dessen Umsatz zum Natriumsalz (mit einer Ausbeute von ca. 75%). Die Kondensierung des genannten Salzes mit *N*-Methylchloracetamid in Wasser-Toluol-Lösung bei 65°C liefert als Endprodukt technisches Phosphamid, eine halbkristallisierte Masse mit $n_D^{50} = 1{,}530$—1,533. Die Ausbeute beträgt über 80%.

Rev. Chim. **15**, 7, S. 386.
D.K. 632.951: 547.298.1: 547.419.1: 661.718.1

Cl. Vasiliu Oprea und Cr. Simionescu: **Einige Aspekte der Theorie der Polymerisation durch Radikale.**

Nach einer kurzen Einführung in die wichtigsten Etappen des Polymerisationsprozesses durch Radikale, befasst sich der Artikel mit den Aspekten der Kinetik dieser Prozesse und gibt einige Hinweise über die Festlegung der kinetischen Grundgleichungen, sowie des Mechanismus der Polymerisation durch Radikale. Auf Grund der Betrachtungen über den Mechanismus der Initierung, werden die verschiedenen Versuchswege zur Erzeugung von Monoradikalen, die die Vinylpolymerisation initieren dargelegt (Produkte vom Peroxyd- und Hydroperoxydtyp, Azoverbindungen, Redox-, thermische, photochemische, strahlungschemische und mechanische Initierung). Es werden, unter anderen, die Reaktionen der Kettenverlängerung, als auch der Kettenunterbrechung erörtert. Es werden weitgehend die Kettenübertragungs- und Inhibierungsreaktionen, die Kettenübertragung durch ein mobiles Atom (öfters ein Wasserstoffatom), die Kettenübertragung durch Monomere oder Inhibitoren als bedeutende Aspekte der Polymerisation durch Radikale dargelegt.

Abschliessend werden einige Betrachtungen über die Herstellung von Block- und Pfropfpolymeren gemacht.

Rev. Chim. **15**, 7, S. 390.
D.K. 542.952.6: 547.024: 54—92: 678.743.095.26

P. Ciocoiu, A. Dinescu, R. Dinescu, Fr. Gothard, I. Minea, R. Russu und S. Solacolu: **Die Synthese und Anwendungen der Molekularsiebe. 2. Notiz. Die Synthese von granulierten Molekularsieben aus Kaolin.**

Es werden die Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Synthese von granulierten Molekularsieben auf Kaolinbasis, ohne Bindemittelzusatz, dargelegt. Der Einfluss der verschiedenen Synthese-Parameter auf die Persorbtion skapazität

der erzeugten Molekularsiebe (die als erriterium ihrer Qualität dient) wird Körtert und Vergleichsziffern über die mechanische Festigkeit der synthetisierten, sowie von Molekularsieben anderer Herkunft angegeben.

Rev. Chim. **15,** 7, S. 404
D.K. 541.183.2: 66.074.92

A. Herz: **Die Trocknung einiger Materialien im Wirbelbett.**

Der Verfasser erörtert die vielfachen Möglichkeiten der technischen Anwendung des Wirbelbettprinzipes für granulierte Materialien. Auf Grund der Vorteile dieses Verfahrens, wurden Versuche zur Trocknung von Natriumbichromatkristallen angestellt, obwohl diese ursprünglich nicht aufgewirbelt werden können. Das Problem wurde durch die Einführung eines Rührers in den Wirbelbettapparat gelöst. Es werden die im Labormassstab festgelegten Parameter, die zur Projektierung der grosstechnischen Anlage dienen, als auch der Betrieb der industriellen Ausrüstung dargelegt.

Rev. Chim. **15,** 7, S. 409
D.K. 661.876.23.047.59: 546.766 33 – 85: 66.096.5

M. Paşcalău und M. Peculea: **Apparat mit gesteuerter Automatregelung der Rückflussmenge.**

Es wird ein Apparat zur genauen Veränderung des Rückflusses und der Extraktion in Labor- und Versuchsanlagen von Destillations- und Fraktionierungskolonnen beschrieben, der ein weites Gebiet überdeckt.

Das System ist mittels einem elektronischen Timer mit gleichzeitiger Antriebsmöglichkeit für 5 Kanäle gesteuert. Der Apparat, der die elektronische Einheit, sowie ein oder zwei elektromagnetisch gesteuerte Ventile, die mit hochwirksamen Kondensatoren versehen sind, enthält, ist voll automatisiert.

Rev. Chim. **15,** 7, S. 412
D.K. 542.48.001.6: 66.048: 621.385 – 52

G. Stănescu, O. Rădulescu und M. Keul: **IR-Spektrophotometrische Methoden für die Bestimmung von phosphororganischen Insektiziden.**

Die Verfasser arbeiteten eine Bestimmungsmethode für zwei phosphororganische Insektiziden aus u.zw. Fosfotox R und Fosfotox E. Es wurden das charakteristische Spektralband bei 3420 cm^{-1} für die Bindung N – H in Fosfotox R, bzw. das Band bei 650 cm^{-1} für die Bindung P = S in Fosfotox E verwendet. Die Ergebnisse wurden auf mehreren synthetischen, die Grundprodukte und wichtigsten Verunreinigungen enthaltenden Mischungen, geprüft.

Die Methode diente zur Bestimmung der beiden im Labormasstab erzeugten Produkte.

Rev. Chim. **15,** 7, S. 416
D.K. 632.951: 661.718.1: 545.82

N. Rosenzweig: **Die Anwendung der elektronischen Rechenmaschinen in der Chemie.**

Die elektronischen analogen, Ziffern- und kombinierten Rechenmaschinen werden mit Erfolg in der Forschung, Projektierung und Führung der chemischen Prozesse angewendet.

Sowohl die Modellierung als auch die Optimisierung sind mit spezifischen Schwierigkeiten verbunden. Die praktischen Anwendungen beweisen, dass die rationelle Einführung der Rechenanlagen manchmal die klassischen Methoden der Ausführung der Prozesse und Automatisierung der Werke umwälzen.

Rev. Chim. **15,** 7, S. 420
D.K. 66.01 – 52: 621.385.001.2: 512

H. W. Unterman: **Bemerkungen zur spektrophotometrischen Bestimmung des Griseofulvins in der Gärungsflüssigkeit.**

In den Gärungsflüssigkeiten des Griseofulvins werden öfters zusätzliche Verunreinigungen biosynthetisiert, die die Bestimmung des Antibiotikums durch UV-Spektrophotometrie beeinträchtigen. Es wurde festgestellt, dass diese Verunreinigungen aus den Mizellextrakten durch Adsorbtion auf Aktivkohle entfernt werden können, wonach die spektrophotometrische Methode ungestört verwendet werden kann.

Rev. Chim. **15,** 7, S. 423
D.K. 615.779.936: 545.823

Ш. Атанасиу, Р. Иорданеску, Р. Михаил, Р. Истрацою: **Способ очистки полиолефинов большого молекулярного веса с помощью поверхностно-активных веществ.**

Полиолефины, получаемые полимеризацией с металлорганическими катализаторами в смеси с солями переходных элементов IV, V, VI групп периодической системы, удерживают остатки катализаторов.

С одной стороны, эти последние оказывают отрицательное влияние на свойства полимера (цвет, светостойкость, устойчивость к окислению, электрические свойства), а с другой — вызывают коррозию применяемой аппаратуры для переработки.

В этой связи вопрос очистки разрабатывается в мировом масштабе, причем он еще не разрешен с технико-экономической точки зрения.

Авторы статьи предлагают новый оригинальный способ очистки с помощью ионогенных поверхностно-активных веществ. Согласно этому способу, очистка состоит в промывании полимера растворами ионогенных поверхностно-активных веществ в присутствии неполярных или малополярных растворителей. Получена высокая степень чистоты. (0,01—0,03% золы в полимере).

Rev. Chim. **15,** 7 p. 381
Д.К. 678.742.092.46: 661.185·068: 66.092.46

Т. Амбруш, Л. Тинку, К. Мэркулеску и Н. Бэрбулеску: **К синтезу *N*-метиламида *O,O'* -диметилдитиофосфорилуксусной кислоты.**

Изучался синтез *N*-метиламида *O,O'*-диметилдитиофосфорилукусной кислоты — действующего начала инсектицида, известного в продаже под названиями Рогор, Фосфамид и др.

Синтез включает следующие операции: получение метилового эфира хлоруксусной кислоты непрерывным или полунепрерывным способом, без катализатора, с выходом около 90%. Из упомянутого эфира и метиламина при 0° получают *N*-метилхлорацетамид с выходом 88—90%. Получение *O,O*-диметилдитиофосфорной кислоты из пятисернистого фосфора и метилового спирта в среде керосина, при

Содержание

Ст. Атанасиу, Р. Иорданеску, Р. Михаил и Р. Истрацою, Способ очистки полиолефинов большого молекулярного веса с помощью поверхностно-активных веществ 381
Т. Амбруш, Л. Тинку, К. Мэркулеску и Н. Бэрбулеску, К синтезу *N*-метиламида *O,O'* — диметилдитиофосфорилуксусной кислоты 386
К Василиу Опря и К. Симионеску, Некоторые аспекты теории радикальной полимеризации 390
И. Чокою, Р. Динеску, А. Динеску, Ф. Готард, И. Миня, Р. Руссу и С. Солаколу, Синтез и применения молекулярных сит. Заметка 2. Синтез каолиновых гранулированных молекулярных сит. 404
А. Герц, Сушка некоторых материалов в кипящем слое 409
М. Пашкалэу и М. Пекуля, Автоматический регулировочный аппарат дебита орошения по заданной программе. 412
К- Унгуряну, Спектральный анализ углерода в малолегированных сталях .. 414
Г. Стэнеску. О. Рэдулеску и М. Кеул, Инфракрасные спектрофотометрические методы для анализа некоторых фосфорорганических инсектицидов. 416
РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА
Н. Розенцвейг, Применение электронных вычислительных машин в химии. 420
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
Х. В. Унтерман, Замечания в связи со спектрофотометрическим определением гризеофульвина в ферментационной жидкости. 423
В. Флоря, Е. Аитяну и М. Медиану, К вопросу методологии физикохимического контроля сульфата аминозидина (Габбромицин). 423
И. Махлис, Получение нуклеиновых кислот из пивных дрожжей. 424
П. Гринческу, И. Калафетяну и К. Иоан, К вопросу определения хлоргидрата 2—(нафтил-метил)—2—имидазолина (Ринофуг). 424
И. Д. Бузуликэ, Комплексометрическое определение цинка в резиновых смесях и вулканизатах. 424
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 428
ДОКУМЕНТАЦИЯ 431
НОВЫЕ КНИГИ 441

50—65° и превращение её в натриевую соль; выход около 75%. Конденсация вышеупомянутой соли с *N*-метилхлорацетамидом в водно-толуольной среде, при 65° приводит к техническому фосфамиду — полукристаллической массе с n_D^{50} 1,530—1,533; выход более 80%.

Rev. Chim. **15**, 7, p. 386
Д.К. 632.951: 547.298.1: 547.419.1: 661.718.1

К. Василиу — Опря и К. Симионеску: **Некоторые аспекты теории радикальной полимеризации.**

После краткого изложения основных этапов процесса радикальной полимеризации, авторы останавливаются на важных аспектах кинетики процессов радикальной полимеризации, приводя ряд указаний относительно основных кинетических уравнений и механизма радикальной полимеризации. В свете высказанных соображений относительно механизма инициирования этого процесса, далее описываются различные экспериментальные способы получения монорадикалов, инициирующие виниловую полимеризацию (инициирование продуктами класса перекисей и гидроперекисей, азопроизводными, окислительно-восстановительное, термическое, фотохимическое, радиохимическое и механическое инициирование). Вместе с тем обсуждаются реакции роста цепи, а также реакции, вызывающие разрыв цепи. Одним из важных рассматриваемых аспектов радикальной полимеризации являются реакции передачи цепи и ингибирующие реакции, передача цепи являющаяся следствием смещения подвижного атома (а именно, наиболее частый случай водородного атома); передача цепи с помощью мономера и ингибиторов.

В заключение приводится ряд соображений относительно получения привитых и блок-полимеров.

Rev. Chim. **15**, 7, p. 390
Д.К. 542.952.6: 547.024: 54—92: 678.743.095.26

П. Чокою, А. Динеску, Р. Динеску, Ф. Готард, И. Миня, Р. Руссуи С. Солаколу: **Синтез и применения молекулярных сит. Заметка 2. Синтез каолиновых гранулированных молекулярных сит.**

Авторы освещают результаты исследований, предпринятых в целях синтеза гранулированных молекулярных сит, без добавки связующих, исходя из каолина. Обсуждается влияние различных параметров синтеза на персорбционные свойства синтезированных молекулярных сит, считаемое качественным показателем этих последних и приводятся сравнительные данные по механическому сопротивлению этих молекулярных сит и молекулярных сит иного происхождения.

Rev. Chim. **15**, 7, p. 404
Д.К. 541.183.2: 66.074.92

А. Герц: **Сушка некоторых материалов в кипящем слое.**

Показаны многочисленные возможности технического применения принципа флюидизации гранулированных материалов. Учитывая преимущества этого способа, была проведена попытка сушки кристаллов бихромата натрия, несмотря на то, что в исходном состоянии эти последние не флюидизируются. Вопрос разрешен путем введения мешалки в флюидизатор. Приводятся параметры установленные в лабораторных условиях в целях разработки промышленной установки, а также параметры и действие промышленного оборудования.

Rev. Chim. **15**, 7, p. 409
Д.К. 661.876.23.047.59: 546.766.33—85: 66.096.5

М. Пашкэлэу и М. Пекуля: **Автоматический регулировочный аппарат дебита орошения по заданной программе.**

Описывается аппарат, сконструированный для лабораторных и опытных установок, служащий для точного изменения дебита и экстракции на дистиллировочных и фракционирующих колоннах, охватывающий весьма обширный диапазон.

Система управляется электронным таймером, с возможностью одновременного воздействия для 5 каналов. Аппарат, состоящий из электронного блока и одного или двух вентилей электромагнитного управления, оснащенных высокоэффективными конденсаторами, работает полностью автоматически.

Rev. Chim. **15**, 7, p. 412
Д.К. 542.48.001.6: 66.048: 621.385—52

К. Стэнеску, О. Рэдулеску и Н. Кеуль: **Инфракрасные спектрофотометрические методы для анализа некоторых фосфорорганических инсектицидов.**

Авторы разработали метод определения двух фосфорорганических инсектицидов: фосфотокс Р и Е, использовав в качестве полос определения соответственно полосу 3420 $см^{-1}$ для фосфотокса Р, характерную для связи N-H и полосу от 650 $см^{-1}$, для связи P—S, для фосфотокса Е. Результаты были проверены на ряде синтетических смесей, содержащих основные продукты и главные примеси.

Метод был применен при анализе фосфотокса Р и Е, синтезированных в лаборатории.

Rev. Chim. **15**, 7, p. 416
Д.К. 632.951: 661.718.1: 545.82

Н. Розенцвейг: **Применение электронных вычислительных машины в химии.**

Аналоговые, цифровые и комбинированные электронные вычислительные машины с успехом применяются в исследовании, проектировании и управлении химических процессов.

Как моделирование, так и оптимизация связаны со специфическими затруднениями. Практическое применение доказывает что при их рациональном внедрении, эти установки подчас революционируют классические методы разработки процессов и автоматизации заводов.

Rev. Chim. **15**, 6, p. 420
Д.К. 66.01—52: 621.385.001.2: 512

Х. В. Унтерман: **Замечания в связи со спектрофотометрическим определением гризеофульвина в ферментационной жидкости.**

В ферментационных жидкостях гризеофульвина иногда биосинтезируются побочные примеси, препятствующие определению антибиотика спектрофотометрическим методом в ультрафиолетовом спектре. Установлена возможность удаления этих примесей из мицеллярных экстрактов путем адсорбции на активном угле, после чего представляется возможным применение спектрофотометрического метода.

Rev. Chim. **15**, 7, p. 423
Д.К. 615.779.936: 545.823

Sommaire

St Anastasiu, R. Iordănescu, R. Mihail et R. Isrăţoiu, **Procédé de purification des polyoléfines à haut poids moléculaire, à l'aide des agents surfactifs** 381
T. Ambruş, L. Tincu, C. Mărculescu et N. Bărbulescu, **Quelques aspects de la synthèse de la *N*-méthylamide de l'acide *O*, *O*-diméthyldithiophosphorylacétique** 386
Cl. Vasiliu Oprea et Cr. Simionescu, **Quelques aspects de la théorie de la polymérisation radicalaire** 390
P. Ciocoiu, A. Dinescu, R. Dinescu, Fr. Gothard, I. Minea, R. Russu et S. Solacolu, **Synthèse et applications des tamis moléculaires.** Note 2. **Synthèse de tamis molèculaires granulés à partir du kaolin** 404
A. Herz, **Séchage de certains matériaux en lit fluidisé** 409
M. Paşcalău et M. Peculea, **Appareil pour régler automatiquement d'après un programme donné, le débit de reflux** 412
C. Ungureanu, **Analyse spectrale du carbone dans les aciers alliés à faible teneur** 414
G. Stănescu, O. Rădulescu et M. Keul, **Méthode de spectrophotométrie en infrarouge pour l'analyse d'insecticides organophosphoriques** 416

GUIDE DU JEUNE INGÉNIEUR

N. Rosenzweig, **Application des machines è calculer électroniques dans la chimie** .. 420

BRÈVES COMMUNICATIONS

H. W. Unterman, **Observations sur le dosage spectrophtométrique de la griséofulvine dans le liquide de fermentation** 423
V. Florea, E. Aiteanu et M. Medianu, **Contribution à la méthodologie du contrôle physico-chimique du sulfate d'aminosidine (Gabbromicin)** 423
I. Mahlis, **Obtention des acides nucléiques à partir de la levure de bière** 424
P. Grinţescu, I. Calafeteanu et C. Ioan, **Contribution au dosage du chlorhydrate de 2-(naphtyl-méthyl)-2-imidazoline (Rinofug)** 424
I. D. Buzulică, **Dosage complexométrique du zinc dans les mélanges et les vulcanisats de caoutchouc** 424

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 428
DOCUMENTATION 431
LIVRES NOUVEAUX 441

St. Anastasiu, Ruxandra Iordănescu,
R. Mihail şi Rodica Istrăţoiu

NOU PROCEDEU DE PURIFICARE A POLIOLEFINELOR CU GREUTATE MOLECULARĂ RIDICATĂ, CU AJUTORUL AGENŢILOR DE SUPRAFAŢĂ*

Poliolefinele obţinute prin polimerizarea cu catalizatori organometalici în amestec cu săruri ale elementelor de tranziţie din grupele IV, V, VI ale sistemului periodic reţin resturi de catalizatori fie legate chimic de capătul catenei polimerului, fie fizic în interiorul particulei de polimer [1].

Pentru utilizările ulterioare, impurităţile de această provenienţă prejudiciază calităţile polimerului. Astfel, pe lîngă faptul că îi conferă un aspect murdar, care exclude orice posibilitate de colorare a lui în afară de negru, provoacă:

— scăderea proprietăţilor electrice;

— scăderea fotorezistenţei;

— scăderea rezistenţei la oxidare (în special în timpul tratamentelor termice în cadrul prelucrării);

— coroziuni ale aparaturii de prelucrare (datorită produselor acide, HCl, formate prin descompunere termică) [2, 3].

Ca urmare, problema purificării polimerului de resturi catalitice a fost abordată pe plan mondial încă de la începutul studiului polimerizării cu compuşi organometalici, constatîndu-se practic că conţinutul maxim de impurităţi minerale admisibile este de circa 0,05% (exprimat ca cenuşi, de exemplu oxizi de Ti, Al) [1].

Cu toate că sistemele de purificare cunoscute în literatura de specialitate sînt numeroase, totuşi ele prezintă o serie de dezavantaje tehnico-economice, ceea ce a făcut ca aplicarea lor industrială să fie limitată.

În general s-a mers fie pe linia trecerii catalizatorilor în formă solubilă în mediul de purificare şi separarea lor de polimerul solid, fie pe linia precipitării catalizatorilor prin hidroliză totală cu apă şi filtrarea de polimerul topit, care formează mediu omogen fluid cu mediul de polimerizare.

Dintre acestea, primul tip de procedee este cel mai frecvent, avînd diverse variante [4—18], iar cel de-al doilea [19, 20] necesită temperaturi înalte, condiţie în care poate avea loc degradarea parţială a polimerului nestabilizat.

Trecerea catalizatorilor în formă inactivă şi solubilă în mediul de purificare se efectuează cu ajutorul solvenţilor, în special alcooli inferiori: *Me*OH, *i*-PrOH [4—15], cu ajutorul agenţilor complexanţi [16], sau cu unii acizi minerali, de exemplu HCl, HNO_3 [1, 15].

Procedeele cu alcool realizează îndepărtarea impurităţilor pînă la un nivel legat direct de cantitatea de alcool folosită şi de numărul de trepte de separare utilizate.

Pentru prevenirea hidrolizei resturilor catalitice şi deci precipitarea lor pe polimer, se impun fie un alcool practic anhidru [5, 16] şi lucru în atmosferă inertă, fie prezenţa unui acid mineral [5, 7, 8, 10—12, 14].

Ca urmare, date fiind cantităţile mari de alcool necesare atingerii nivelului de puritate dorit, economicitatea unui asemenea procedeu este legată de posibilităţile de recuperare a solvenţilor, respectiv de separarea eficace pînă la un nivel avansat (p.p.m.) a alcoolului de mediul de polimerizare, precum şi de condiţii avantajoase de anhidrizare a alcoolului, ceea ce necesită o judicioasă alegere a cuplului alcool—mediu de polimerizare.

Procedeele cu agenţi complexanţi de tip dicetone, esteri ai acizilor β-cetonici, oxichinolină etc., care trec catalizatorii în complecşi solubili în solvenţi nepolari sau slab polari, de exemplu benzen, CCl_4 etc., implică consumuri mari de produse neuzuale (circa de 10 ori mai mari decît necesarul teoretic) şi recuperări de solvenţi.

În ceea ce priveşte procedeele cu acizi minerali (de obicei HCl), acestea necesită folosirea unei aparaturi rezistente la lucru cu acizi diluaţi şi o eficace neutralizare a polimerului purificat pentru prevenirea coroziunii aparaturii de prelucrare.

Menţionăm că în unele procedee amintite, în vederea atingerii unui grad de puritate avansat şi scurtării timpului de lucru prin îmbunătăţirea contactului între faze, se utilizează agenţi de suprafaţă cu rol de agenţi de udare [15].

În afară de toate aceste procedee, în literatura de specialitate [3, 15, 17, 18] se citează spălarea polimerului cu soluţii de agenţi de suprafaţă (anionici sau preferabil neionici), gradul de puritate atins fiind de circa 0,1% cenuşă, cu preţul unui consum de agent de suprafaţă mare, datorită raportului de flotă polimer/soluţie de spălare (1:20—1:25).

În R.P.R., în vederea punerii la punct a unui procedeu de purificare avantajos a polipropilenei de catalizatorii de polimerizare [$TiCl_3$ şi $Cl(C_2H_5)Al$], ca urmare a cercetărilor întreprinse în cadrul ICECHIM s-a elaborat un procedeu original de purificare, brevetat atît în R.P.R. cît şi în străinătate [21], avînd o eficacitate superioară prin atingerea unui nivel de puritate avansat (0,01—0,03% cenuşă).

Purificarea prin noul procedeu se realizează prin spălarea polimerului în condiţii convenabile cu soluţii apoase de agenţi de suprafaţă ionici în prezenţa solvenţilor nepolari. Aceştia au rolul de a solubiliza sărurile agenţilor de suprafaţă ionici formaţi prin schimb ionic cu sărurile metalelor polivalente provenite din catalizatori.

A. Aspecte asupra fizico-chimiei procesului de spălare cu agenţi de suprafaţă

1. Aspecte teoretice

Spălarea cu soluţii apoase de agenţi de suprafaţă, folosind un mediu de purificare ieftin şi nerecuperabil — apa —, s-a bazat pe următoarele premise teoretice:

Polimerul, prin natura lui hidrofobă, nu se udă cu apă şi, ca atare, nu permite pătrunderea apei în capilare, în vederea antrenării impurităţilor. Mai mult chiar, în mediu apos,

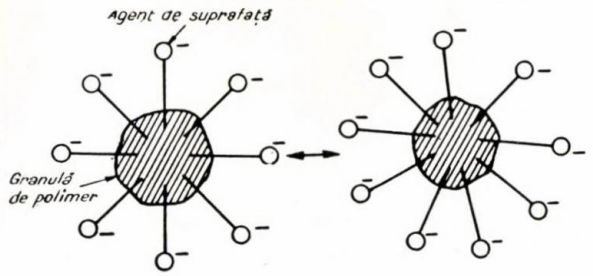


Fig. 1

* Lucrarea a fost prezentată la cel de-al XXXIV-lea Congres de chimie industrială de la Belgrad (22—29 septembrie 1963).

granulele de polimer, datorită caracterului lui puternic hidrofob, se asociază prin forțe van der Waals, formînd agregate mari, foarte greu de spălat, care plutesc la suprafața apei. Rezultă deci că, pentru a putea spăla polimerul cu apă, este necesară folosirea unui agent activ de suprafață. Acesta, dizolvat în cantități convenabile cu apa de spălare, se adsoarbe la interfețe, realizînd prin aceasta în primul rînd hidrofilizarea suprafețelor polimerului prin scăderea tensiunii interfaciale la nivelul flotă de spălare — polimer, și deci o ușoară pătrundere a apei în capilare.

Totodată, prin orientarea agenților de suprafață la interfețe are loc respingerea electrostatică a granulelor de polimer și deci împiedicarea asocierii lor în agregate mari (fig. 1).

Avînd în vedere faptul că impuritățile care trebuie eliminate (provenite din catalizatori) hidrolizează în mediu apos, formînd particule solide de tip $TiO_2.xH_2O$, $Al(OH)_3$ etc. insolubile în apă, însă hidrofile, urmează că îndepărtarea lor nu se poate face decît prin trecerea lor prin peptizare în suspensie coloidală, o dată cu dispersarea polimerului sub formă de suspensie grosolană de care se poate separa apoi prin decantare, filtrare, flotație sau combinat.

În aceste condiții, agentul de suprafață folosit, în afară de bune calități tensioactive, trebuie să posede și bune proprietăți peptizante, cu alte cuvinte trebuie să fie un bun agent de spălare.

De asemenea, se știe că precipitatele provenite din hidroliza catalizatorilor de tipul arătat trec destul de ușor în suspensii apoase coloidale, la un pH alcalin, iar la pH acid >4 ele precipită sub formă de agregate mari. Ca atare urmează că nu pot fi folosiți decît agenții de suprafață anionici sau neionici, cei cationici nefiind activi decît la pH acid, ceea ce, de altfel, ar necesita și o aparatură specială, rezistentă la coroziunea acidă.

În cazul folosirii agenților de suprafață anionici pot avea loc și reacții de dublu schimb, pe de o parte între sărurile metalelor provenite din catalizatori (Ti și Al în cazul specific polipropilenei, polietilenei) sau sărurile de Ca și Mg (constituenții apelor dure), sau sărurile de Fe, Mn, Cu (provenite de obicei din instalații) și agenții de suprafață, pe de altă parte.

În acest fel se formează sărurile agenților de suprafață cu metalele menționate, care prezintă solubilitate preferențială în solvenți nepolari sau slab polari.

De aceea, pentru îndepărtarea acestor produse de schimb ionic trebuie să se efectueze spălarea în prezența solvenților nepolari menționați.

2. Confirmarea experimentală a mecanismului de purificare cu agenți de suprafață

Experimental trebuie stabilit:

— tipul optim de agent de suprafață;

— existența schimbului ionic în cazul folosirii agenților ionogeni;

— gradul de purificare atins în prezența și în absența schimbului ionic.

Pentru aceasta, în laborator, s-au efectuat pe aceeași gamă de agenți de suprafață ionici sau neionici spălări în condițiile arătate în continuare în absența solvenților nepolari (spălări *I)* și în prezența solvenților nepolari (spălări *II).*

Aparatura utilizată este cea indicată în figura 2, fiind compusă dintr-o autoclavă de sticlă de 2 l capacitate, prevăzută cu manta termostatată, știuț de scurgere la partea inferioară și agitator impeller (inclusiv spărgător de valuri), cu turație reglabilă de la 0—2 000 rot/min.

Agenții de suprafață folosiți au fost:

A n i o n i c i :

— dodecilbenzensulfonat de sodiu (A_1);

— alcool C_{12} sulfatat (A_2);

— săpun tip Marsilia cu un conținut de 60% substanță saponificabilă (A_3);

— detergent din benzină de cracare termică (tip Dero), amestec sinergetic de alchilarilsulfonați cu alcooli secundari sulfatați (A_4).

N e i o n i c i :

— alcool C_{12} condensat cu 10 moli oxid de etilenă (N_1);

— octilfenol condensat cu 10 moli de oxid de etilenă (N_2).

Solventul nepolar ales a fost însăși benzina folosită ca mediu de polimerizare.

Ta

PROPRIETĂȚILE DIVERSELOR SORTURI DE POLIPROPILENĂ

Nr. crt.	Caracteristici	Valori din prospecte Montecatini și I.C.I.	Metode de determinare	Sor			
				Moplen AD 10	Moplen AS 10	Moplen AD 10 N	Moplen AS 10 N
1	Greutate moleculară medie	—	Det. viscozității în decalină	360 000	310 000	340 000	280 000
2	Indice de fluiditate, g/10 min	1—16	STAS 6069—59	3,0	5,6	1,3	5,5
3	Aspect	—	Placă presată 150×25×1	f. slab gălbui	f. slab gălbuie	negru	negru
4	Densitate, g/ml	0,90—0,91	Scufundare plăci în amestecuri apă-alcool	0,910	0,911	0,920	0,921
5	Insolubil în n-heptan (conținut de izotactice)	90—98	—	96	98	92	95
6	Cenușă, %	—	Calcinare în cuarț	0,11	—	0,14	0,09
7	Limită superioară de curgere, kgf/cm²	300—350	Pe epruv. ISO injectate vit. clemei 100 m/min	445	390	427	390
8	Alungire la rupere, %	200—600	Pe epruv. ISO injectate vit. clemei 100 m/min	120	115	100	100
9	Duritate 10''/60'', kgf/cm²	—	STAS 5871/58	910/840	880/810	880/740	940/890
10	Rezistență la încovoiere, kgf/cm²	—	STAS 5874/58	535	555	475	526
11	Modul de încovoiere, kgf/cm²	9 500—15 000	STAS 5874/58	17 300	18 100	15 700	16 800
12	Rigiditate la flexiune, kgf/cm²	10 000—12 000	ASTM D 747—58 T	13 100	13 100	12 100	15 900
13	Rezistență la încovoiere dinamică (necrestat 20°C), kgf/cm²	—	STAS 5801/58 epruv. 50×6×4 mm	5 F.R.	5 F.R.	5 F.R.	5 F.R.
14	Rezistență la încovoiere dinamică (necrestat 0°C), kgf/cm²	—	STAS 5801/58 epruv. 50×6×4 mm	36	28	15	30
15	Rezistență la încovoiere dinamică (crestat la 20°C), kgf/cm²	—	STAS 5801/58 epruv. 50×6×4 mm	17	8	30	6,8
16	Rezistență la încovoiere dinamică (crestat la 0°C), kgf/cm²	—	STAS 5801/58 epruv. 50×6×4 mm	3,9	2,7	3,5	2,5
17	Stabilitatea formei Vicat, °C	aprox. 100	VDE 0302/III—43	—	127	114	119
18	Stabilitatea la degradare termooxidativă: — cu 0,8% MG+DLTP / — cu 0,8% T—CA+DLTP } RE 10'/RE 30'	—	Prin vălțuire	0,51/—	0,55/—	—	0,22/27
19	Rezistență la 50 Hz, nedim.	—	STAS 2740/60 placă presată apr. 0,5 mm	—	1,8	2	2
20	Rezistență la 1 MHz, nedim.	2,2—2,3	STAS 2740/60 placă presată apr. 0,5 mm	—	2,2	2,2	2,2
21	Tangentă la 50 Hz, nedim.	—	STAS 2740/60 placă presată apr. 0,5 mm	—	$3{,}8.10^{-4}$	$4{,}6.10^{-4}$	$4{,}7.10^{-4}$
22	Tangentă la 1 MHz, nedim.	3.10^{-4}—10^{-3}	STAS 2740/60 placă presată apr. 0,5 mm	—	$3{,}2.10^{-4}$	$9{,}6.10^{-4}$	9.10^{-4}

Modul de lucru. Polimerul, așa cum rezultă din polimerizare, se supune unei operații de dezactivare a catalizatorilor cu cantități reduse de alcool etilic și de o concentrație care la temperatura de lucru asigură formarea unui mediu omogen cu benzina de polimerizare.

După operația de dezactivare, suspensia de polimer în amestecul benzină-alcool se centrifughează, obținîndu-se o turtă cu circa 50% umiditate.

Aceasta se spală cu o soluție de 1% agent de suprafață într-un raport de flotă polimer/soluție de spălare de 1:1 și o temperatură de 70°C, timp de două ore, după care se centrifughează. Apoi se clătește de două ori cu apă timp de 15 min, apele de clătire eliminîndu-se prin centrifugare.

Evaluarea purificării s-a făcut prin determinarea conținutului de cenușă în polimerul purificat și dozarea TiO_2, Al_2O_3 și Fe_2O_3.

În cazul spălărilor *II*, în prezență de benzină, s-a folosit raportul de faze apă/benzină de 3:1, condiții în care soluțiile de agent de suprafață au o spumare redusă. Benzina este prezentă atît în operația de spălare propriu-zisă cît și la clătirea *I*.

Rezultatele experimentale sînt date în figura 3 (spălările *I*) și figura 4 (spălările *II*).

Analizînd rezultatele obținute și ilustrate în diagramele 3 și 4, se constată următoarele:

a) În cazul spălărilor *I*, în absența benzinei, indiferent de tipul de agent de suprafață folosit, anionic sau neionic, gradul de puritate atins este aproximativ de același ordin de mărime (0,10—0,15% cenușă în polimer). În general se remarcă faptul că cenușile în polimerii spălați cu agenți neionici sînt ceva mai scăzute (0,10—0,12% față de 0,14—0,15%) decît în cazul agenților anionici.

b) În spălările *II*, cu benzină, nivelul de puritate atins cu agenții anionici este net diferențiat de cel obținut cu agenți neionici, fiind totdeauna mai avansat (0,01—0,05% pentru anionici față de 0,10—0,13% pentru neionici).

De asemenea, este de remarcat că agenții neionici au dus în spălările *I* și *II* la polimeri cu practic aceleași cenuși reziduale.

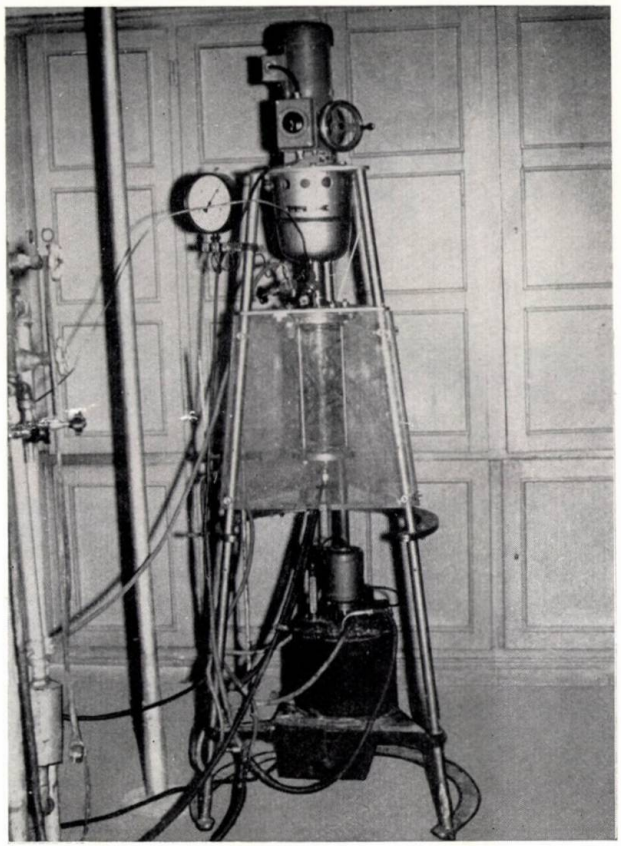


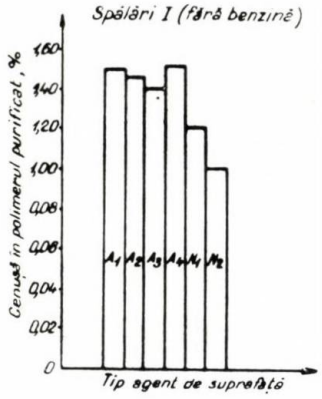
Fig. 2

bela 1

STRĂINĂ COMPARATIV CU POLIPROPILENA ICECHIM

turi străine							Șarje-pilot			
Moplen AD 30	Mopenl AS 30/121	Moplen AD 50	Moplen AS 50	Propathen HWM 25	Doplen AD	Doplen AS	*1*	*2*	*3*	*4*
500 000 0,8 f. slab gălbui	280 000 5,1 alb	500 000 0,8 f. slab gălbui	400 000 4,2 incolor	225 000 11,8 f. slab gălbui	400 000 3,6 f. slab gălbui	350 000 5,8 f. slab roz	400 000 0,9 f. slab gălbui	430 000 1,6 aproape incolor	320 000 4,6 incolor	255 000 14,5 aproape incolor
0,910 96 0,10	0,929 96,8 2,80	0,909 91 0,13	0,913 94 0,12	0,912 93 0,12	0,911 98 0,077	0,912 96 0,11	0,9095 99 0,03	0,9115 99 0,059	0,9115 98,5 0,027	0,9135 99 0,035
460 120	395 100	450 100	430 120	410 120	397 120—140	397 120—160	530 120	474 110	405 110	405 53
775/725 460 15 100 12 300	860/800 490 16 500 12 400	760/740 410 13 700 9 100	885/840 484 16 800 13 700	960/910 485 14 500 12 000	910/860 550 19 800 14 400	995/935 565 19 100 15 700	880/810 530 15 800 13 200	965/880 530 17 000 12 900	1 130/1 025 500 16 000 14 200	995/910 462 14 800 15 400
5 F.R.	5 F.R.	5 F.R.	5 F.R.	5 F.R.	5 F.R.	5 F.R.	5 F.R.	5 F.R.	5 F.R.	5 F.R.
85	53	81	12,2	16,4	13,9	9,0	4 F.R.	5 F.R.	3 F.R.	3 F.R.
22	16	19	—	4,0	24	18,2	31,2	27,4	21	6,8
4,3 113	3,3 —	4,3 119	2,2 —	1,3 128	2,7 —	2,2 129	4 124	5,7 145	3,1 127	1,9 —
0,13/0,28	—	0,19/0,35	0,25/0,48	0,25/—	0,14/—	0,25/—	0,11/0,20 0,07/0,13	0,13/0,35 0,08/0,7	— 0,08/0,26	0,21/— 0,15/0,27
1,8	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	2	2	1,9	1,9	1,9
2	2	2	2,1	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,3
9.10^{-4}	$4,9.10^{-4}$	$6,4.10^{-4}$	$3,2.10^{-4}$	6.10^{-4}	$3,5.10^{-4}$	$3,2.10^{-4}$	7.10^{-4}	$7,5.10^{-4}$	6.10^{-4}	$8,5.10^{-4}$
$7,7.10^{-4}$	$5,1.10^{-4}$	9.10^{-4}	$5,6.10^{-4}$	$6,8.10^{-4}$	$3,8.10^{-4}$	$3,5.10^{-4}$	$5,2.10^{-4}$	$5,4.10^{-4}$	$5,6.10^{-4}$	$5,4.10^{-4}$

Fig. 4



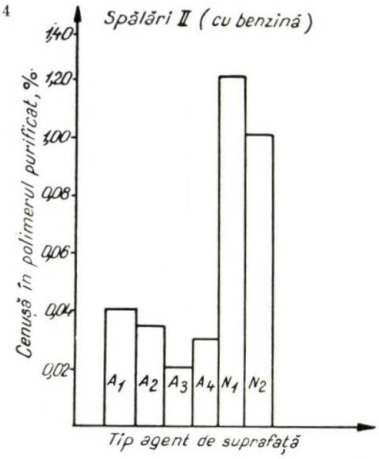
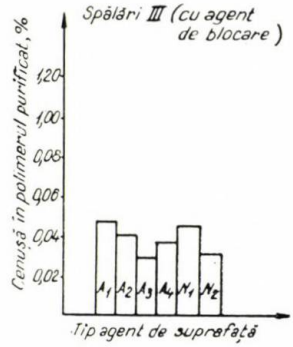


Fig. 5



c) Benzinele din spălările *II*, atît din operaţia de spălare cît şi din cea de clătire, în cazul folosirii agenţilor anionici sînt colorate, avînd o nuanţă gălbuie, spre deosebire de cele din spălările *II* cu agenţi neionici, care sînt incolore.

Aceste rezultate experimentale arată că benzinele în cazul folosirii agenţilor anionici au dizolvat produse care nu se formează în cazul agenţilor neionici. Ţinînd cont de premisele teoretice, aceste produse puteau fi rezultate din schimb ionic, reacţii pe care numai agenţii ionogeni le puteau da.

Pentru verificare s-au analizat benzinele şi s-au identificat, într-adevăr, Ti şi Al numai la benzinele provenite din spălările cu agenţi anionici. Mai mult, Ti şi Al s-au găsit în cantităţile corespunzătoare diferenţei dintre nivelurile de puritate obţinute între spălările *I* şi *II*, ceea ce dovedeşte existenţa schimbului ionic. Ţinînd cont că cenuşile iniţiale în polimerii nepurificaţi sînt de ordinul a 0,40—0,45%, rezultă că 20—25% din purificare îl reprezintă schimbul ionic.

De asemenea, ţinînd cont de caracterul mai hidrofob al produselor de schimb ionic şi care le face să adere cu uşurinţă la polimer, se poate explica de ce în spălările *I* cu agenţi anionici cenuşile sînt ceva mai ridicate decît în spălările *I* cu agenţi neionici.

Pentru o verificare în plus a eficacităţii schimbului ionic în procesul de purificare, s-au efectuat spălările *III* (fig. 5) în absenţa benzinei, însă în prezenţa unui agent blocant, care dă complecşi solubili în apă. În acest scop s-a utilizat gluconatul de sodiu, care prezintă o bună acţiune de sechestrare faţă de elementele de tranziţie, provenite din catalizatori.

Aceste spălări s-au executat în condiţiile spălărilor *I*, concentraţia de gluconat de sodiu în flotă fiind de 0,5%.

După cum se vede din figura 5, în spălările *III*, unde agenţii de suprafaţă nu au decît rolul agenţilor din spălările *I*, iar agentul de sechestrare de a efectua schimbul ionic, se obţin rezultate similare cu cele obţinute în spălările *II* cu agenţi anionici (0,03—0,05%). De asemenea, rezultă că acţiunea de sechestrare are loc mai rapid decît formarea de produse de schimb ionic ale agenţilor de suprafaţă.

În concluzie, datele experimentale au verificat premisele teoretice, arătînd existenţa schimbului ionic, în cazul folosirii în spălare a agenţilor ionici. De asemenea, se arată că procesul de purificare prin spălare cu agenţi de suprafaţă duce la nivelul avansat de puritate (cenuşi de 0,01—0,05%) impus de o bună prelucrare şi folosire a polimerului, numai prin efectul conjugat al acţiunii de spălare cu schimbul ionic şi eliminarea produselor rezultate din schimb ionic.

Aşa se explică de ce în condiţiile indicate de brevetul britanic 801554/1956, care realizează spălarea cu agenţi anionici (stearat de sodiu) fără a utiliza solvenţi nepolari (pentru eliminarea stearaţilor de titan şi aluminiu) şi nici agenţi de sechestrare (care dau complecşi solubili în mediu apos), nu se ating purităţi decît de maximum 0,12%.

Deci, ţinînd cont de mecanismul de purificare, din punct de vedere economic apare avantajoasă utilizarea agenţilor ionogeni ca agenţi de suprafaţă care elimină consumul de agenţi de sechestrare.

În ceea ce priveşte tipul optim de agent anionic din larga gamă de agenţi anionici posibili, alegerea săpunului s-a făcut pe considerentul că poate fi recuperabil, permiţînd în acelaşi timp o uşoară purificare a solventului nepolar de produse de schimb ionic.

Astfel, apele de spălare care conţin săpun de Na, Ti, Al şi care se prezintă sub acţiunea săpunului în emulsii de benzină de apă, prin tratare cu un acid mineral (de exemplu H_2SO_4) separă cele două faze, prin ruperea emulsiei, datorită scindării acide a săpunului.

În faza nepolară trec acizii graşi, iar sărurile minerale de Na, Ti, Al trec în faza apoasă, care se elimină ca ape reziduale.

Soluţiile de acizi graşi în benzină se pot readuce în circuit direct în faza de spălare, unde prin adaos de hidroxid de sodiu se formează săpunul. Ca solvent nepolar de purificare pentru simplificarea schemei de recuperare a solvenţilor se impune benzina de polimerizare.

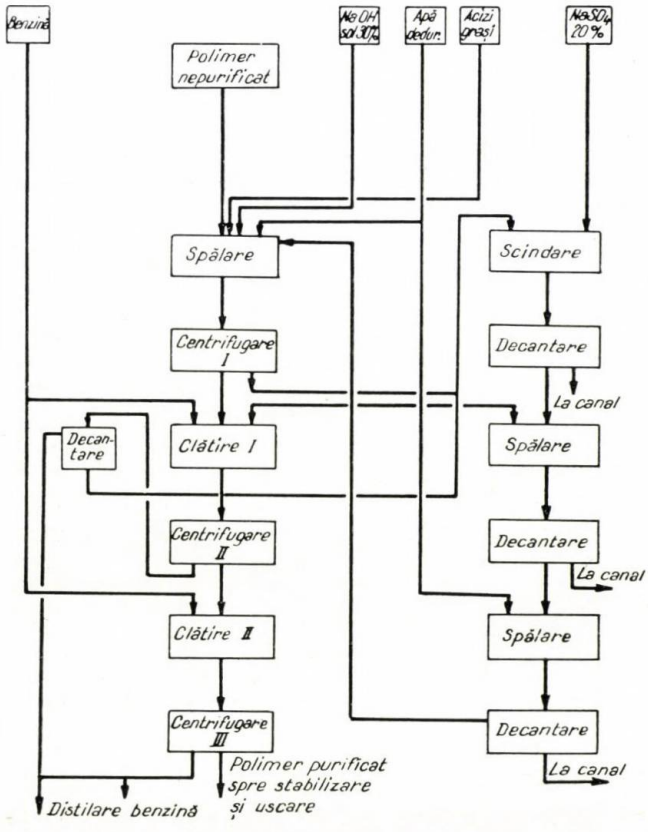


Fig. 6

B. **Aspecte privind realizarea tehnologică a noului procedeu de purificare**

Fluxul tehnologic al procedeului de purificare cu săpun tip Marsilia şi benzină de polimerizare s-a definitivat atît în laborator cît şi într-o instalaţie-pilot de polipropilenă (fig. 6).

După faza de dezactivare a catalizatorilor cu alcool urmează faza principală de spălare propriu-zisă, care decurge după mecanismul de purificare arătat.

După separarea apelor de spălare de polimer prin centrifugare, turta de polimer trebuie clătită pentru îndepărtarea impurităţilor de titan şi aluminiu, precum şi a excesului de săpun de sodiu reţinut. Numărul de operaţii de clătiri a fost stabilit experimental, pe baza solubilităţii preferenţiale a impurităţilor de îndepărtat, precum şi proporţia dintre acestea. Astfel, întrucît polimerul prezintă afinitate mai mare pentru benzină, umiditatea turtei după centrifugare este constituită, în majoritatea cazurilor, de benzina cu săpunurile de titan şi aluminiu dizolvate de ea şi dintr-o mică cantitate de săpun de sodiu.

Aceasta a dus la efectuarea unei clătiri mixte cu apă şi benzină şi a unei a doua clătiri numai cu benzină, deoarece benzina rezultată din clătirea *I* este gălbuie, ceea ce influenţează mult culoarea produsului, chiar dacă conţinutul de cenuşă nu scade simţitor.

Trebuie subliniat că procesul de purificare de resturi catalitice realizează în prealabil şi purificarea de polimer atactic, datorită solubilităţii acestuia în benzina care este prezentă în toate fazele procesului. Astfel, în mod curent se obţin polimeri cu un conţinut de circa 1% atactice.

Rapoartele de flotă utilizate în încercările iniţiale s-au redus mult pentru mărirea capacităţii de producţie a instalaţiei şi a reducerii volumului de soluţii de recirculare.

Eficacitatea procedeului rezultă din tabela 1, unde se compară proprietăţile polimerului cu cele mai reprezentative mostre străine avute la dispoziţie, conţinutul de cenuşă finală fiind de 0,02—0,03%, iar din punctul de vedere al aspectului, polimerul fiind transparent şi, practic, incolor.

Economicitatea procedeului s-a apreciat prin comparaţie cu procedeele cu alcool, care au găsit o aplicabilitate industrială mai mare.

Din datele comparative obţinute în pilot, se constată superioritatea tehnică şi economică a noului procedeu în sensul că:

— se obţine o puritate avansată (cenuşi de 0,01—0,03%);
— polimerul este transparent şi incolor;
— conţinutul de atactice este foarte redus (maximum 1%);
— preţul de cost al produsului purificat este inferior procedeelor cunoscute, datorită reducerii consumurilor specifice de utilităţi cu 40—50%;
— condiţiile de lucru sînt mai puţin severe decît în cazul spălării cu alcool, care necesită anhidrizarea alcoolului, atmosferă inertă şi folosirea de acizi minerali.

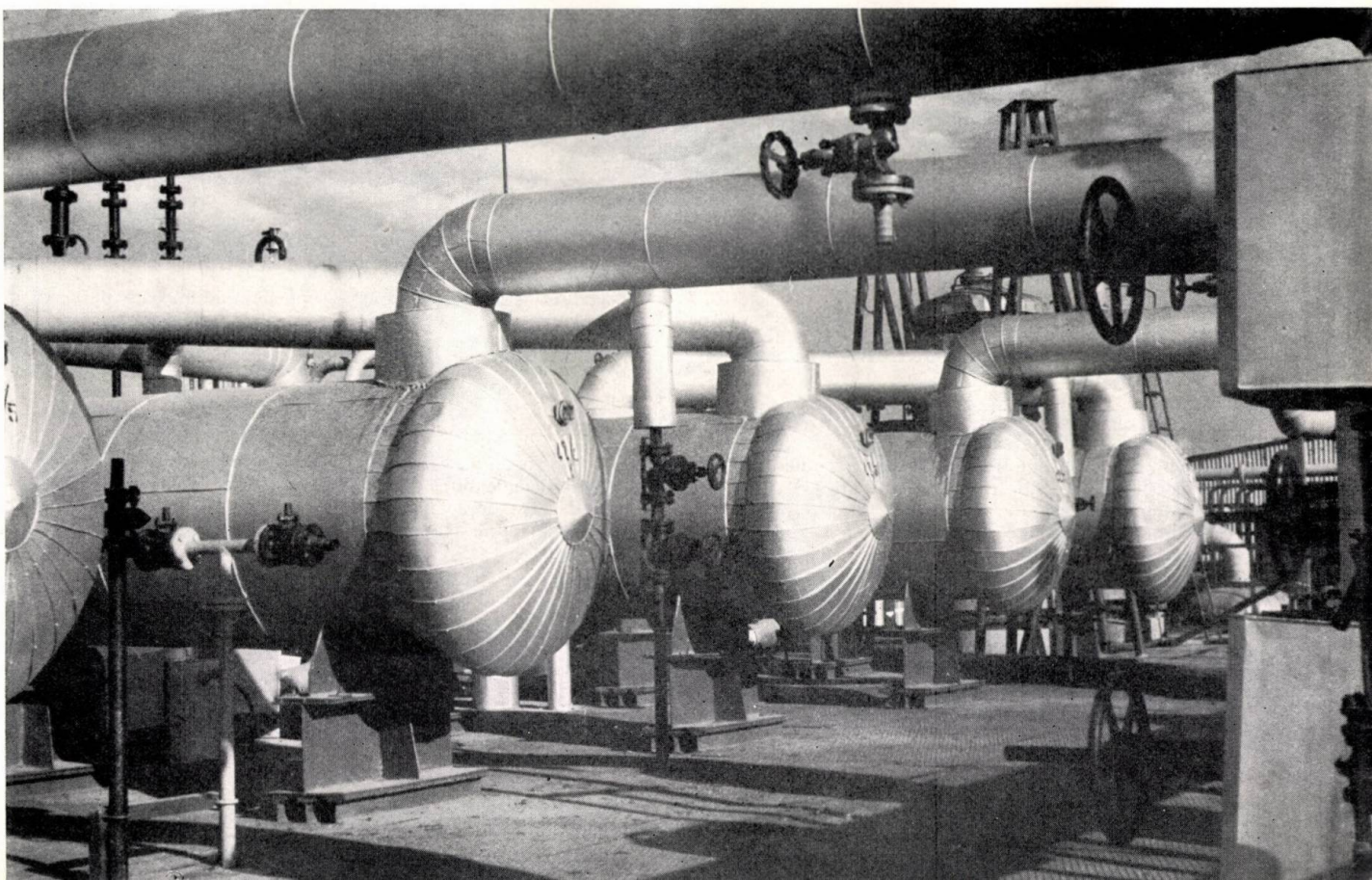
În concluzie s-a arătat un nou procedeu de purificare pus la punct în cadrul ICECHIM şi brevetat atît în R.P.R. cît şi în străinătate. Aplicabilitatea lui se poate extinde la poliolefinele obţinute prin polimerizări de joasă presiune cu catalizatori cuprinzînd un compus organometalic în amestec cu o sare a unui element de tranziţie din grupele IV, V şi VI ale sistemului periodic.

Acest procedeu înlătură dezavantajele manipulării unor cantităţi mari de alcooli inferiori sau ale folosirii unor reactivi costisitori (dicetone, esteri-cetonici etc.), sau ale necesităţii unei aparaturi speciale rezistente la coroziune acidă.

Bibliografie

1. Montecatini şi Ziegler, K. Cerere de brevet ital. 9103, 1957.
2. Farbwerke Hoechst, A. G. Brev. francez 1196433, 1959.
3. Petrochemicals Ltd., Brev. englez 801554, 1956.
4. Topciev, A. V. În: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **114,** nr. 1, ian. 1957, p. 113.
5. Ziegler, K., Hobzkamp, E., Breil, H. şi Martin, H. În: Angew. Chem. **67,** nr. 19—20, 1955, p. 541.
6. Bier, V. În: Kunststoffe **48,** nr. 8, aug. 1958, p. 354.
7. Ziegler, K. Brev. englez 799392, 1954.
8. Ziegler, K. Brev. englez 801081, 1955.
9. Natta, G. şi colab. În: Gazz. chim. ital. **87,** nr. 5, mai 1957, p. 528.
10. Kresser, O. J. Polypropylene, Reinhold. Publishing Corp. New York, 1957.
11. Ziegler, K. Brev. german 533362, 1953.
12. Ziegler, K. Brev. englez 799823, 1955.
13. Eltis, V., Minskerk, S., Kiriles, A. şi Kucerenko, M. În: J. prikl himii, **32,** nr. 2, febr. 1959, p. 418.
14. Ruhrchemie, A. G. Brev. francez 1221258, 1960.
15. Ziegler, K. Brev. englez 826638, 1955.
16. Gelsenberg Benzin, A.G. Brev. belgian 1549679, 1956.
17. Farbwerke Hoechst, A.G. Brev. francez 1185487, 1959.
18. Bataasfsche Petroleum Maatshappy, Brev. englez 815310, 1955.
19. Union Carbide Corp., Brev. francez 1180178, 1958.
20. Union Carbide Corp., Brev. francez 1179822, 1958.
21. Anastasiu, St., Iordănescu, R., Mihail, R. şi Istrăţoiu, R. Brev. R.P.R. 42030, 1959.

Un aspect al instalaţiei de alcooli graşi de la Combinatul chimic-Borzeşti.



Tamara Ambruş, Lucia Tincu, Cristineta Mărculescu şi N. Bărbulescu

UNELE ASPECTE ASUPRA SINTEZEI *N*-METILAMIDEI ACIDULUI *O,O*-DIMETILDITIOFOSFORILACETIC

Dezvoltarea actuală a insecticidelor organofosforice tinde spre obţinerea unor produse cu acţiune sistemică, care au avantajul de a asigura în mare măsură protecţia insectelor folositoare. Pe de altă parte, acţiunea remanentă a acestor produse depinde mai puţin de factorii climaterici.

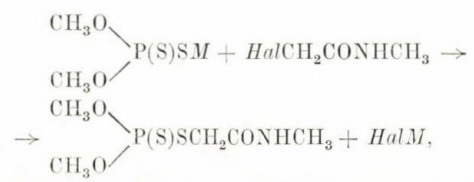
Criteriile care determină introducerea în practică a unui nou insecticid sînt: toxicitate scăzută pentru om şi animalele cu sînge cald, asigurînd astfel securitatea la aplicare, precum şi la consumarea produselor agricole tratate; persistenţă limitată, respectiv descompunerea preparatului în condiţiile naturale în decurs de 2—4 săptămîni, ceea ce asigură obţinerea produselor alimentare fără reziduuri toxice; lipsa influenţei asupra calităţilor organoleptice ale produselor agricole tratate. Un alt criteriu important îl constituie eficacitatea produsului, strict legată de economicitatea lui.

Dintre insecticidele organofosforice noi, produsul cunoscut sub denumirile comerciale de Rogor, Phosphamid, Dimethoate, American Cyanamide 12 880, Bi-58, Perfekthion, Fosthion şi altele [1—4] satisface în cea mai mare măsură condiţiile arătate. Acest produs a fost introdus în anul 1956 în pomicultură, pentru combaterea muştei fructelor [1]. Numeroasele cercetări ulterioare au demonstrat că fosfamidul posedă acţiune sistemică şi de contact, precum şi preţioase calităţi acaricide, avînd în acelaşi timp un spectru larg de acţiune [1—3, 5, 6], care include şi combaterea ectoparaziţilor la animale [7, 8, 9].

Deosebit de important este faptul că fosfamidul se situează printre insecticide organofosforice cel mai puţin toxice, are o remanenţă moderată [5] şi nu influenţează calităţile organoleptice ale produselor agricole tratate [10].

Datorită proprietăţilor sale, fosfamidul face parte dintre cele mai importante produse fitofarmaceutice noi care ar putea veni în sprijinul agriculturii socialiste din ţara noastră.

Substanţa activă a fosfamidului, *N*-metilamida acidului *O,O*-dimetilditiofosforilacetic, poate fi sintetizată prin mai multe metode, conform indicaţiilor din literatura de specialitate. Cel mai frecvent citată este metoda ce constă în condensarea unei sări alcaline a acidului *O,O*-dimetilditiofosforic (DMF) cu *N*-metilclor(sau brom)-acetamidă, conform schemei:



unde M reprezintă de obicei Na, K, NH_4, iar *Hal* este clor sau brom. Condensarea se poate duce în mediu de diverşi solvenţi organici sau apă la diferite temperaturi şi durate de reacţie [7, 11—20]. În lucrări recente [11, 21] se arată că dificultatea principală la sinteza produsului respectiv pe calea menţionată este determinată de faptul că fosfamidul posedă o excepţională capacitate de metilare. Ca urmare a acestui fapt, în amestecul de reacţie are loc într-o măsură considerabilă următoarea reacţie secundară:

$$(CH_3O)_2P(S)SCH_2CONHCH_3 + (CH_3O)_2P(S)SM \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3OP(X)(XM)SCH_2CONHCH_3 + (CH_3O)_2P(S)SCH_3,$$

unde unul dintre X este O, iar celălalt S.

Efectul acestei reacţii secundare poate fi micşorat prin folosirea ca mediu de reacţie a unui amestec de apă şi un solvent nemiscibil cu apa, ceea ce îngreuiază contactul fosfamidului format — care se extrage cu solventul — cu sarea DMF, care se află în soluţie apoasă.

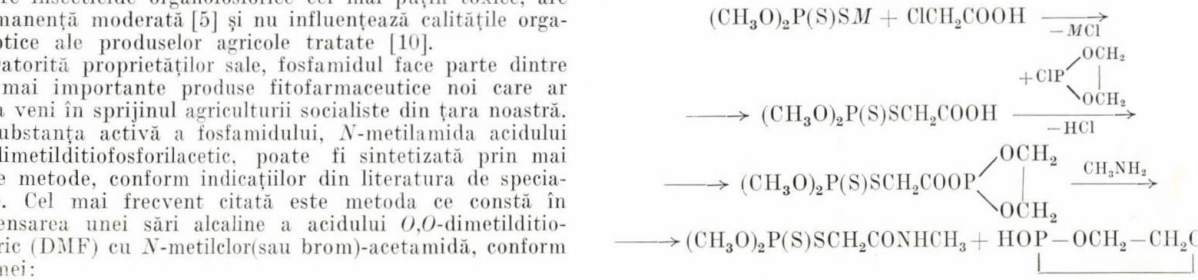
Altă cale de sinteză pentru fosfamid [22—24] constă în amidarea esterilor acidului *O,O*-dimetilditiofosforilacetic, care la rîndul lor se obţin prin condensarea unei sări a DMF cu esterul respectiv al acidului monocloracetic, conform schemei:

$$(CH_3O)_2P(S)SM + ClCH_2COOR \xrightarrow[-MCl]{}$$
$$\longrightarrow (CH_3O)_2P(S)SCH_2COOR \xrightarrow{+CH_3NH_2}$$
$$\longrightarrow (CH_3O)_2P(S)SCH_2CONHCH_3 + ROH,$$

unde R este un radical organic, în cele mai multe cazuri — metil.

Amidarea se efectuează la temperaturi scăzute, pentru a evita reacţiile secundare, de exemplu, înlocuirea grupărilor metoxi legate de fosfor cu grupări metilamino. Unii autori recomandă aplicarea acestei metode fără izolarea intermediarilor [25, 26].

O a treia metodă descrisă în literatura de specialitate [21, 27, 28] include condensarea DMF cu acidul monocloracetic, obţinîndu-se acidul *O,O*-dimetilditiofosforilacetic, care se transformă, de exemplu, cu ajutorul etilenclorfosfitului, într-o anhidridă mixtă, care se tratează cu metilamină:



Complexitatea acestei metode, precum şi randamentele relativ scăzute care se obţin nu o fac recomandabilă ca o metodă tehnologică.

O altă cale de sinteză a fosfamidului, care porneşte de asemenea de la acidul *O,O*-dimetilditiofosforilacetic, constă în tratarea acestui acid cu izocianat de metil conform schemei [29]:

$$(CH_3O)_2P(S)SCH_2COOH + CH_3NCO \xrightarrow[-CO_2]{}$$
$$\longrightarrow (CH_3O)_2P(S)SCH_2CONHCH_3.$$

Într-un brevet recent [30] se propune sinteza fosfamidului prin condensarea unei sări a acidului *O,O*-dimetiltiofosforos cu sarea de sodiu a unui monoester al acidului tiosulfuric, obţinut prin tratarea *N*-metilcloracetamidei cu tiosulfat de sodiu:

$$ClCH_2CONHCH_3 + Na_2S_2O_3 \xrightarrow[-NaCl]{}$$
$$\longrightarrow NaOSO_2SCH_2CONHCH_3 \xrightarrow[-NaMSO_3]{+(CH_3O)_2PSM}$$
$$\longrightarrow (CH_3O)_2P(S)SCH_2CONHCH_3,$$

unde M este un metal alcalin.

Nici această metodă nu pare să aibă importanță sub aspectul industrializării, mai ales prin faptul că utilizează acidul dimetiltiofosforos în loc de DMF, care este preferabil întrucît este un intermediar de bază și în sinteza altor insecticide organofosforice, cum ar fi, de exemplu, Malathion sau Ekatin.

Lucrările descrise în continuare urmăresc alegerea celei mai adecvate metode de sinteză a fosfamidului și stabilirea parametrilor optimi esențiali pentru toate fazele de sinteză. S-au luat în considerare numai primele două metode, ca fiind mai ușor realizabile în industrie.

Partea experimentală

Sinteza fosfamidului prin amidarea esterului metilic al acidului *O,O*-dimetilditiofosforilacetic (MFA)

Sinteza intermediarilor pentru prepararea MFA: acidul *O,O*-dimetilditiofosforic (DMF) și monocloracetatul de metil (MCM), va fi descrisă mai jos. Sinteza MFA s-a efectuat prin condensarea sării de sodiu a DMF în soluție apoasă cu MCM. S-au variat temperatura, timpul și mediul de reacție. S-a stabilit că parametrii optimi în această fază sînt următorii: temperatura de reacție de 55—65°C, timpul de reacție de 5—6 ore, mediu apos. În aceste condiții s-a obținut MFA brut cu un randament de 80—85%, din care prin distilare în vid de circa 0,5 mm col. Hg s-a obținut MFA purificat cu un randament mediu din mai multe probe de circa 63%.

Pentru obținerea fosfamidului din MFA s-a procedat în modul următor: într-un balon de sulfonare de 0,5 l prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare și termometru și răcit într-o baie de acetonă și zăpadă carbonică s-au introdus 115 g (0,5 moli) MFA distilat și s-a picurat cantitatea stoechiometrică de metilamină ca soluție de circa 35% în apă sau alcool metilic. După terminarea picurării se mai menține sub agitare timp de 2 ore, după care se neutralizează pînă la pH = 5—6 cu acid sulfuric 10% și se filtrează precipitatul format, care se usucă în aer. Altă variantă pentru prelucrarea amestecului de reacție constă în extracția lui cu cloroform sau clorură de metilen, spălarea extractului cu soluție de clorură de sodiu, eliminarea solventului prin distilare și recristalizarea reziduului din toluen. În cadrul acestei sinteze, prin varierea temperaturii și timpului de reacție, precum și a solventului pentru metilamină, s-au stabilit parametrii optimi, și anume: conducerea reacției timp de 3—4 ore la temperatura de 0... ±2°C și utilizarea soluției apoase de metilamină. În aceste condiții s-a obținut fosfamid cristalin cu p.t. = 40—45°C, randament 66—70%. S-au încercat, de asemenea, utilizarea MFA nedistilat și înlocuirea MFA cu esterul etilic al acidului *O,O*-dimetilditiofosforilacetic, obținîndu-se însă rezultate net inferioare celor menționate.

Prin urmare, conducînd sinteza pe această cale, randamentele în fosfamid față de DMF și MCM au fost de 63 × 0,68 = 43%.

Cercetînd în paralel sinteza fosfamidului din *N*-metilcloracetamidă (MCA) și sarea de sodiu a DMF s-au obținut rezultate superioare, ceea ce a determinat alegerea acestei căi pentru definitivarea tehnologiei fosfamidului la scară de laborator.

S-a preconizat obținerea MCA din monocloracetat de metil, avînd în vedere părerea unanimă, exprimată în literatura de specialitate, asupra dificultăților care se întîlnesc în sinteza MCA din clorura de cloracetil.

Sinteza monocloracetatului de metil (MCM)

Avînd în vedere că acidul monocloracetic este un acid puternic, care poate el însuși să catalizeze reacția de esterificare, s-a recurs la obținerea MCM fără folosirea unui alt catalizator. Această concluzie s-a confirmat prin încercări de sinteză a MCM în prezența unor rășini schimbătoare de cationi (Castel C 300, Dowex 50 X8), cu care s-au obținut

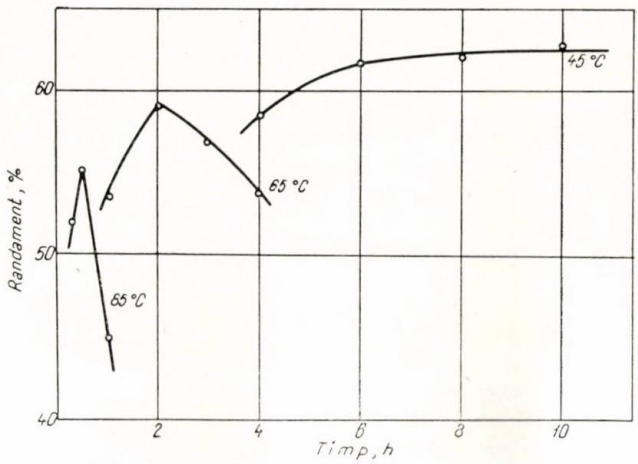


Fig. 1. Randamentele în fosfamid cristalin în funcție de temperatura și timpul de reacție.

rezultate ușor îmbunătățite față de probele efectuate fără catalizator în condiții comparabile.

Acidul sulfuric ridică randamentul și scurtează timpul de reacție, fiind luat însă în proporție destul de mare, de 10—15 g/mol. Probabil că predominant este rolul său deshidratant.

Profitînd de faptul că MCM formează cu apa un azeotrop cu p.f. = 92,7°C, care conține 63,85% MCM și 36,15% apă [31], s-a pus la punct un procedeu semicontinuu de sinteză, descris în continuare.

Instalația constă dintr-un balon de sulfonare de 1,5 l prevăzut cu agitator, termometru, pîlnie de picurare, legată cu un tub introdus pînă aproape de fundul balonului, deflegmator, urmat de un refrigerent Liebig și un recipient de culegere. În balon se introduc 284 g (3 moli) acid monocloracetic tehnic, ca rezervă, și 4 moli de acid pentru reacție. Se încălzește pînă la circa 140°C, și timp de 2 ore, la temperatura de 145—155°C, se picură 128 g (4 moli) alcool metilic tehnic, în care timp MCM și apa formate în reacție distilă. Temperatura de reacție practic nu se poate modifica, deoarece ea corespunde temperaturii de fierbere a amestecului de reacție. Raportul molar între reactanți nu are importanță, lucrîndu-se într-un exces mare de acid. Viteza de picurare depinde, fără îndoială, de forma reactorului și de modul de introducere a reactanților. În condițiile de laborator s-a stabilit orientativ un timp de picurare de 2 ore. Agitarea nu joacă un rol important, deoarece amestecul se află în stare de fierbere și este omogen. Metanolul se poate introduce atît sub formă lichidă cît și sub formă de vapori.

Aplicînd alimentarea continuă cu acid monocloracetic, procedeul se transformă într-un procedeu continuu.

Condensatul obținut se separă în straturi, cel inferior conținînd 7—10% acid monocloracetic antrenat (determinat prin titrarea sa în mediu de alcool cu NaOH metanolic), circa 85% MCM (determinat prin saponificare cu NaOH n la temperatura camerei, timp de 15 min), restul constînd din apă și alcool metilic. Pentru a micșora pierderile de acid antrenat și volumul apelor de spălare, acest produs se distilă rapid pînă la temperatura de 150°C, reziduul de distilare reintroducîndu-se în reactor la o nouă șarjă. Această distilare ar putea fi eliminată prin folosirea unei coloane mai eficiente direct pe reactor.

După distilare și separarea stratului apos produsul conține 4—5% acid și peste 90% MCM. El se introduce sub agitare într-un balon ce conține 150 g apă/kg MCM și bicarbonat de sodiu într-o cantitate ce depășește cu 10% cantitatea necesară pentru neutralizarea acidului. Se menține sub agitare 15—20 min și se separă straturile. Stratul inferior — MCM tehnic — conține sub 0,5% acid și peste 95% MCM. El are indicele de refracție $n_D^{20} = 1{,}421-1{,}422$, densitatea $d^{22} = 1{,}23$. MCM tehnic se obține cu un randament de 90% față de acidul monocloracetic și de 85—87% față de alcoolul metilic.

Tabela 1

STUDIUL PARAMETRILOR ÎN SINTEZA *N*-METILCLORACETAMIDEI

Nr. ert.	Temp. de reacție, °C	Durata, min		Raport molar amină: MCM	MCA cristalină		
		de picurare	de complet. reacției		randament *		p.t., °C
					g	%	
1	−10±2	30	30	1:1	49,3	91,6	38−43
2	0±2	30	30	1:1	48,5	90,1	38−43
3	+10±2	30	30	1:1	47,0	87,5	37−42
4	0±2	15	30	1:1	50,0	93,0	37−42
5	0±2	15	15	1:1	49,0	91,0	37−41
6	0±2	15	60	1:1	48,5	90,1	36−40
7	0±2	15	30	1,05:1	48,0	89,2	36−41
8	0±2	15	30	0,95:1	48,0	89,2	38−42
*9***	0±2	15	30	1:1	49,2	91,5	36−40

* Se arată randamentul mediu a 2−3 probe paralele; diferența dintre ele nu a depășit 4%.

** În probele *1*−*8* amestecul de reacție s-a extras direct cu cloroform, ără să fi fost distilat înainte. În proba *9* extracția s-a făcut după distilare.

Tabela 2

STUDIUL PARAMETRILOR ÎN SINTEZA DMF

Nr. ert.	Temperatura, °C		Timpul, h		Exces metanol, %	Petrol ml/mol P_2S_5	Sarea de sodiu a DMF		
	de picurare	de compl. reacției	de picurare	de compl. reacției			cantit. soluției, g	conținut DMF, %	randament, %
1	40	65	1	1	3	300	1 130	29,5	70,3
2	60	65	1	1	3	300	1 188	27,2	68,2
3	50	65	1	1	3	300	1 148	30,4	73,5
4	50	50	1	1	3	300	1 120	29,4	69,6
5	50	75	1	1	3	300	1 110	28,0	65,5
6	50	65	0,5	1	3	300	1 125	31,2	74,0
7	50	65	1	0,5	3	300	1 140	28,6	68,9
8	50	65	1	1,5	3	300	1 230	29,3	76,5
9	50	65	1	2,0	3	300	1 225	27,9	72,1
10	50	65	1	1	10	300	1 190	29,8	74,8
11	50	65	1	1	15	300	1 130	24,2	57,8
12	50	65	1	1	3	200	1 115	29,2	68,7
13	50	65	1	1	3	400	1 185	30,6	76,5

Tabela 3

STUDIUL PARAMETRILOR ÎN SINTEZA FOSFAMIDULUI

Nr. ert.	Raport molar MCA: DMF	Cantitatea de toluen, ml/mol DMF	*p*H final	Calitatea MCA	Fosfamid cristalin		
					randament mediu		p.t., °C
					g	%	
1	1,00:1	400	1−2	cristalină	68,0	59,4	40−45
2	1,05:1	400	1−2	cristalină	76,5	66,8	37−44
3	1,10:1	400	1−2	cristalină	78,0	68,1	36−43
4	1,05:1	300	1−2	crist lină	59,5	51,9	37−43
5	1,05:1	500	1−2	cristalină	76,0	66,3	37−44
6	1,05:1	600	1−2	cristalină	71,0	62,0	38−44
7	1,05:1	500	4−5	cristalină	69,0	60,5	37−44
8	1,05:1	500	1−2	soluție apoasă	75,0	65,5	35−43

Tabela 4

CONSUMURILE SPECIFICE DE MATERII PRIME PENTRU 1 kg FOSFAMID TEHNIC DE PURITATE 75−80%

Denumirea materialului	Consumul teoretic, kg	Consumul realizat, kg
Pentasulfură de fosfor	0,485	0,74
Acid monocloracetic	0,412	0,65
Alcool metilic	0,280	0,50
Hidroxid de sodiu tehnic	0,175	0,23
Petrol lampant	—	0,13
Toluen	—	0,16

Sinteza *N*-metilcloracetamidei

Într-un balon de sulfonare de 0,3 l prevăzut cu agitator, termometru și pîlnie de picurare și așezat într-o baie de răcire se introduc 54 g (0,5 moli) MCM tehnic. Sub agitare, la temperatura de 0... ±2°C, se picură, timp de 15 min, o soluție apoasă de metilamină, de concentrație circa 35%, ce conține 0,5 moli metilamină. Se lasă o jumătate de oră sub agitare la aceeași temperatură, pentru completarea reacției. Metilamina nereacționată se neutralizează cu 2−3 ml acid clorhidric concentrat pînă la *p*H = 5. Amestecul de reacție se distilă pînă la temperatura de 110−115°C în balon, pentru eliminarea alcoolului metilic format în reacție, precum și, parțial, a apei. Reziduul de distilare se extrage cu cloroform pînă la greutatea constantă a stratului apos. Extractul se distilă, spre sfîrșit, în vid, obținîndu-se un reziduu care cristalizează la temperatura camerei și reprezintă MCA. Aceste condiții optime de lucru s-au stabilit pe baza rezultatelor obținute în cadrul studiului parametrilor, rezultate ce sînt expuse în tabela 1.

Deoarece MCA se prelucrează în continuare în mediu apos, a fost posibil să se simplifice tehnologia descrisă prin eliminarea extracției și a recuperării solventului. Astfel, soluția apoasă, conținînd circa 75% MCA, care se obține după distilare se poate folosi ca atare în sinteza fosfamidului. Această soluție se prezintă ca un lichid vîscos, de culoare gălbuie, avînd densitatea la temperatura camerei de 1,17−1,22.

Sinteza acidului *O,O*-dimetilditiofosforic

Acidul *O,O*-dimetilditiofosforic se obține din pentasulfură de fosfor și alcool metilic conform schemei:

$$4CH_3OH + P_2S_5 \rightarrow 2(CH_3O)_2P(S)SH + H_2S.$$

Din numeroasele procedee de preparare a DMF descrise în literatura de specialitate s-a ales ca bază de cercetare un brevet cehoslovac [32] care recomandă conducerea reacției în mediu de petrol lampant. Acest solvent are avantajul de a nu dizolva DMF decît limitat. Ca atare, solventul poate fi recuperat printr-o simplă separare a straturilor, ceea ce este foarte important, avînd în vedere că DMF și produșii secundari care îl însoțesc sînt explozivi. Prin alegerea procedeului menționat s-a eliminat orice distilare, deci și pericolul de explozie.

Într-un balon de sulfonare de 1,5 l, prevăzut cu agitator, termometru, pîlnie de picurare și refrigerent ascendent, așezat pe o baie de apă, se introduc 333 g (1,5 moli) pentasulfură de fosfor fin mojarată și 450 ml petrol, din care 15−18% proaspăt, iar restul − petrol recuperat din proba anterioară. Sub agitare și menținînd temperatura de 50°C prin răcire, se picură timp de o oră 198 g (6,18 moli, exces 3%) metanol tehnic. Apoi se agită o oră la 65°C. După răcire se separă straturile formate. Cel superior − petrolul recuperat − se introduce într-o nouă șarjă. Cel inferior − DMF brut − se transformă în sare de sodiu. În acest scop el se introduce într-un balon de sulfonare de 2,5 l prevăzut cu agitator, termometru, pîlnie de picurare, așezat pe o baie de răcire. Balonul conține 1,25 kg apă/kg DMF brut. Menținînd temperatura de 20−30°C se picură o soluție concentrată de NaOH pînă la *p*H = 5−6. Amestecul se separă; stratul apos inferior este o soluție de sare de sodiu a DMF, care conține 28−29% DMF (determinat prin analiză colorimetrică). Randamentul reacției este de 75−80%. Stratul superior uleios reprezintă un deșeu.

Condițiile de lucru menționate s-au ales pe baza studiului parametrilor; rezultatele medii obținute sînt arătate în tabela 2.

Sinteza fosfamidului

Într-un balon de sulfonare de 1,5 l, prevăzut cu agitator eficace, termometru, pîlnie de picurare și refrigerent ascendent, se introduc 250 ml toluen și 56,5 g (0,525 moli) MCA ca soluție apoasă de circa 75%. La temperatura de 65°C, timp de 20 min, se picură o soluție apoasă care conține 0,5 moli DMF, sub formă de sare de sodiu. Se menține sub agitare, la aceeași temperatură timp de 1 h 40′, și se răcește.

Stratul organic se separă, se spală cu soluție saturată de bicarbonat de sodiu pînă la $pH = 7$ și apoi cu o soluție saturată de clorură de sodiu. Toluenul se distilă în vid pînă la 80°C, temperatura băii, și se introduce la o nouă șarjă. Reziduul de distilare, care se obține cu un randament de peste 80%, reprezintă fosfamidul tehnic de puritate 75—80%, sub forma unei mase semicristaline de culoare gălbuie, avînd $n_D^{50} = 1{,}5310-1{,}5330$. Prin recristalizarea acestui reziduu se obține fosfamidul cristalizat cu p.t. = 38—45°C.

Modul de lucru descris s-a stabilit pe baza studiului parametrilor. Astfel, s-a încercat folosirea sărurilor de sodiu, potasiu și amoniu a DMF, obținîndu-se rezultatele cele mai bune cu sarea de sodiu. S-a stabilit că în mediu apos se obțin rezultate mult inferioare celor obținute în mediu apă-toluen. Modificînd timpul de reacție la diferite temperaturi, s-au obținut rezultatele din figura 1. Acestea arată că la o temperatură de peste 65°C, fosfamidul se descompune rapid în mediul de reacție. Randamente asemănătoare se obțin la 65 și 45°C, la timpul de reacție de, respectiv, 2 și 6 ore. În tabela 3 sînt arătate rezultatele obținute prin modificarea altor parametri esențiali.

Aplicînd condițiile de lucru arătate s-au realizat consumurile specifice de materii prime arătate în tabela 4.

Concluzii

Comparînd două metode de sinteză, s-a constatat că varianta optimă pentru obținerea fosfamidului constă în condensarea *N*-metilcloracetamidei cu sarea de sodiu a acidului *O,O*-dimetilditiofosforic.

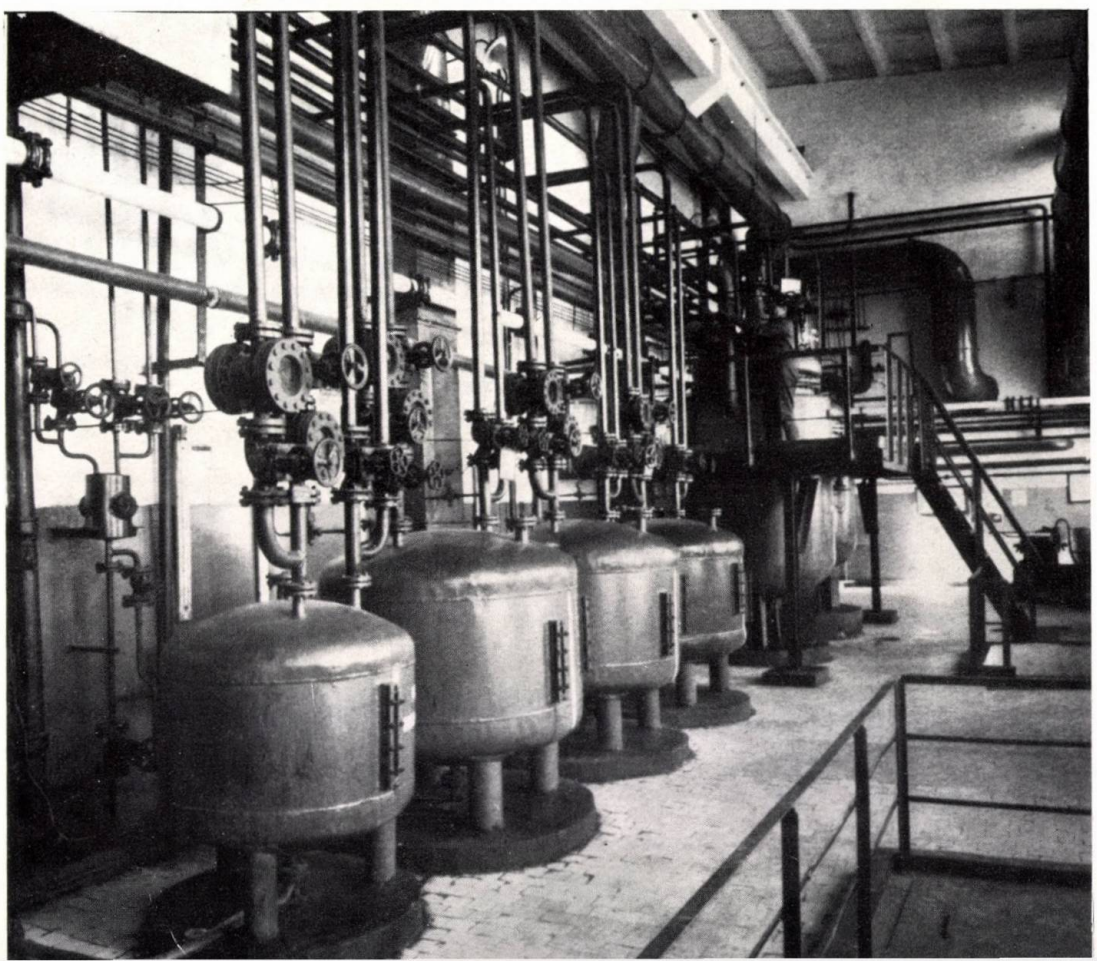
S-au stabilit parametrii optimi de sinteză a fosfamidului și a intermediarilor: cloracetat de metil, *N*-metilcloracetamidă și acid *O,O*-dimetilditiofosforic.

Bibliografie

1. Melnikov, N. N., Varșavskii, S. L., Sveț ova-Silovkaia, K. D., Andrianova, L. V., Bociarova, L. P. și Kofman, L. P. În: Him. prom. nr. 10, oct. 1961, p. 681.
2. *** În: Angew. Chem, **73,** nr. 14, 1961, p. 221 (blau).
3. Schuppon, R. În: Chem. et Ind., **85,** nr. 3, mart. 1961, p. 421.
4. Fournival, R. și Ange, G. În: Phytoma, **12,** nr. 115, 1960, p. 33.
5. Geering, Q. A. În: World Crops, **11,** nr. 4, apr. 1959, p. 141.
6. Melnikov, N. N. În: Jurn. Vses. him. obș., im. D. I. Mendeleeva, **5,** nr. 3, mart. 1960, p. 275.
7. Dauterman, W. C., Casida, J. E., Knaak, J. B. și Kowalczyk, T. În: J. Agric. Food Chem., **7** nr. 3, mart. 1959, p. 188.
8. Tien-Hsi Cheng, Frear, D. E. H. și Enos, H. F. În: J. Econom. Entom., **54,** nr. 4, apr. 1961, p. 740.
9. Sveț ova-Silovskaia, K. D., Smirnova, E. I. și Melnikov, N. N. În: Jurn. Vses. him. obș. im. D. I. Mendeleeva, **8,** nr. 6, iun. 1963, p. 659.
10. Murphy, E. F., Briant, A. M., Dodds, M. L., Fagerson, I. S, Kirkpatrick, M. E. și Wiley, R. C. În: J. Agric. Food Chem., **9,** nr. 3, mart. 1961, p. 214.
11. Young, R. W. Patent S.U.A. 2996531, 1.07.1957 (C.A. **56,** 1962, p. 332 *f*).
12. Montecatini, Patent brit. 791824, 12.03.1958 (C.A. **52,** 1958, p. 18222*h*).
13. Renner, H., Erfurt, G. și Schneider, G. Patent R.D.G. 21728, 10.08.1961 (C.A. **57,** 1962, p. 8 444*e*).
14. Perini, M. și Speroni, G. Patent italian 561701, 27.04.1957 (C.A. **53,** 1959, p. 15 466*c*).
15. Perini, M. și Speroni, G. Patent R.F.G. 1060659, 2.07.1959 (C.A. **55,** 1961, p. 6 775*d*).
16. Perini, M. și Speroni, G. Patent S.U.A. 3004055, 15.01.1957 (C.A. **56,** 1962, p. 15 369*a*).
17. *** Murphy Chemical Co. Ltd., Patent brit. 844402, 10.08.1960 (C.A. **55,** 1961, p. 4 366*c*).
18. Melnikov, N. N., Sveț ova-Silovskaia, K. D., Mihaliutina, E. B., Varșavskii, S. L. și Kofman, L. P. Cert. de autor U.R.S.S. 131759, 20.09.1960 (Ref. Jurn. Him. 1961, p. 14, *L*496).
19. Crouch, A. E. și Pound, D. W. Patent S.U.A. 2959608, 8.11.1960 (C.A. **55,** 1961, p. 18 594*e*).
20. Schrader, G. Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäure-Ester, Ed. III, Verlag Chemie GMBH, 1963, p. 117.
21. Berkelhammer, G., Du Breuil, S. și Young, R. W. În: J. Org. Chem., **26,** nr. 7, iul. 1961, p. 2 281.
22. Montecatini, Patent italian 599091, 21.10.1959 (C.A. **55,** 1961, p. 20 961*h*)
23. Sehring, R. și Zeile, K. Patent R.F.G. 1076662, 3.03.1960 (C.A. **55,** 1961, p. 12 303*a*).
24. Losco, G. și Peri, C. A. Patent S.U.A. 3032579, 1.05.1962 (C.A. **59,** 1963, p. 8 601*h*).
25. Pohlemann, H. și Dickhäuser, H. Patent R.F.G. 1139829, 22.11.1962 (C.A. **58,** 1963, p. 7 835*f*).
26. Dickhäuser, H., Pohlemann, H. și Sehring, R. Patent R.F.G. 1144712, 7.03.1963 (Auszüge aus den Patentanm., 7.03.1963).
27. Young, R. W. și Berkelhammer, G. Patent S.U.A. 2959610, 8.11.1960 (C.A. **55,** 1961, p. 7 288*g*).
28. Sehring, R. și Zeile, K. Patent R.F.G. 1146486, 4.04.1963 (C.A. **59,** 1963, p. 8 790*g*).
29. Sumimoto Chem. Ind., Patent belgian 624058, 14.02.1963 (C.A. **59,** 1963, p. 9 814*f*).
30. Lorenz, W. și Schrader, G. Patent R.F.G. 1124034, 22.02. 1962 (C.A. **57,** 1962, p. 3 485*b*).
31. Calicis, J. și Hannotte, T. În: Ing. Chim., **20,** nr. 1, ian. 1936, p. 1 (C.A. **30,** 1936, p. 7 943).
32. Drábek, J., Fedor, E., Masek, J., Truchlik, S., Svore, V. și Lebovici, P. Patent R.S.C. 99921, 15.06.1961 (Ref. Jurn. Him., 1962, p. 19, *L*65).

ICECHIM
Secția antidăunători

Un aspect de la instalația de tricrezilfosfat de la Combinatul chimic-Borzești.



CÎTEVA ASPECTE ALE TEORIEI POLIMERIZĂRII RADICALICE

Lucrările clasice ale lui Lebedev şi Ostromîslenski [1, 2] au constituit primele începuturi ale studiului fizico-chimic al procesului de polimerizare. Lebedev, cercetînd cinetica polimerizării unui număr mare de combinaţii dienice şi alenice, ajunge la importante concluzii experimentale care au permis stabilirea interdependenţei existente între capacitatea de polimerizare a monomerilor şi structura lor chimică.

Un pas important în înţelegerea proceselor de polimerizare l-a constituit stabilirea caracterului lor înlănţuit. Taylor şi Vernon [3] au arătat încă în anul 1930 că în cazul fotopolimerizării acetatului de vinil randamentul cuantic al procesului atinge valori de ordinul 10^3, ceea ce permite atribuirea caracterului înlănţuit acestei reacţii chimice. Cîţiva ani mai tîrziu (1934), Semenov [4] a tratat polimerizarea ca parte integrantă a proceselor înlănţuite. Ulterior, s-a pus problema cercetării reacţiilor elementare ale acestor procese, recurgîndu-se de obicei la metode cinetice. Contribuţii importante în acest sens au fost aduse de către Schulz [5], Medvedev [6], Bagdasarian [7], Bamford, Barb, Jenkins, Onyon [8] şi alţii.

Problemele de bază ale teoriei polimerizării radicalice sînt stabilirea chimismului reacţiilor elementare, a constantelor cinetice, precum şi a relaţiilor existente între constantele cinetice ale diferitelor reacţii elementare şi structura chimică a moleculelor care participă la acestea.

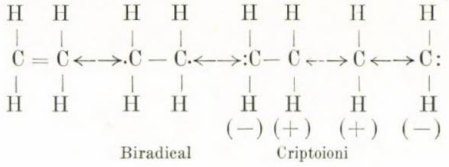
S-a dovedit că, în toate cazurile, procesele de polimerizare parcurg trei etape, conform schemei:

1. $M_1 \rightarrow M_1^{\star}$ — Reacţia de iniţiere care duce la formarea centrilor activi $M_1^{\star}$ pe seama moleculelor iniţiale de monomer.

2. $M_1^{\star} + M \rightarrow M_2^{\star}$; $M_2^{\star} + M \rightarrow M_3^{\star}$ — Reacţia de creştere a lanţului avînd ca rezultat formarea «polimerilor activi».

3. $M_n^{\star} \rightarrow P_n$ — Reacţia de întrerupere a lanţurilor cînd se formează polimerul inactiv.

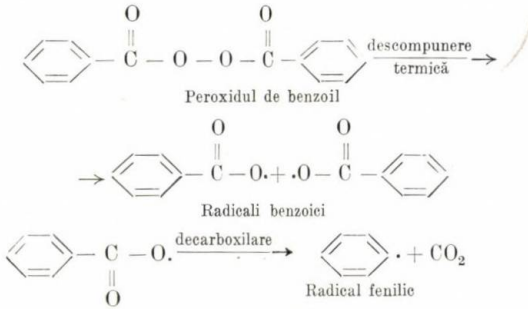
Iniţierea polimerizării se poate realiza practic pe două căi: fie prin adiţia la dubla legătură a combinaţiei vinilice a unui radical care a luat naştere printr-o metodă oarecare, fie prin reacţia monomerului cu substanţe avînd caracter acid sau bazic, cînd toate procesele elementare decurg printr-un mecanism ionic. Astfel la polimerizarea etilenei, germenii activi posibili, capabili să iniţieze procese de polimerizare, fie printr-un mecanism fie prin celălalt, pot fi schematizaţi astfel:



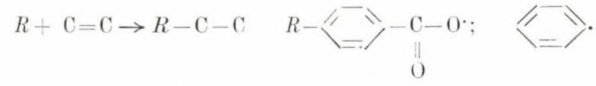
În cele ce urmează ne vom opri numai asupra problemelor generale ale polimerizării radicalice, urmărind îndeosebi chimismul şi caracteristicile cinetice ale reacţiilor elementare.

Prima etapă, cea de iniţiere, este caracterizată de apariţia centrilor activi — radicalii primari $R-$, putîndu-se forma printr-una dintre următoarele metode:

1. Descompunerea termică a unor substanţe special adăugate în mediul de polimerizare (iniţiatori):



Unul dintre radicalii obţinuţi pe această cale se adiţionează ulterior la dubla legătură a monomerului, conform reacţiei generale:



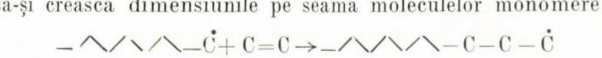
2. Reacţiile de oxidoreducere:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO\cdot$$

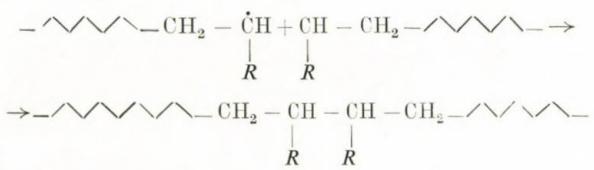
3. Acţiunea radiaţiilor luminoase şi ionizante asupra monomerului, dizolvantului sau a unor substanţe special adăugate (fotosensibilizatori).

4. Acţiunea oscilaţiilor mecanice (ultrasonore, măcinare vibratorie, vălţuire, masticare, curgere forţată prin capilare sau duze etc.) asupra produşilor macromoleculari, avînd ca efect formarea macroradicalilor capabili să iniţieze polimerizarea vinilică.

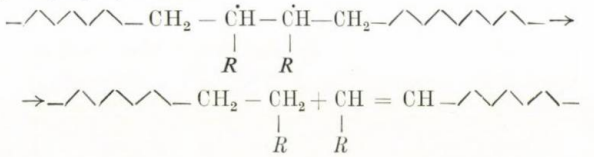
Reacţia de creştere a lanţului constă în adiţia unui radical format în etapa primară de iniţiere la dubla legătură a monomerului, avînd ca efect apariţia unui polimer activ, capabil să-şi crească dimensiunile pe seama moleculelor monomere:



Întreruperea lanţului cinetic poate avea loc fie prin:
a) recombinarea a doi macroradicali:



fie prin:
b) disproporţionare:



Tot printre reacţiile elementare ale polimerizării se numără şi cea a transferului de lanţ:

$$\text{—C}^{\bullet} + A \rightarrow \text{—C} + A^{\bullet}$$

Dacă radicalul nou format $A^{\bullet}$ posedă suficientă energie pentru a iniţia noi lanţuri, procesul continuă:

$$A^{\bullet} + \text{C} = \text{C} \rightarrow A - \text{C} - \text{C}^{\bullet}$$

În caz contrar, substanţa A a avut rol de inhibitor, şi procesul încetează:

$$A^{\bullet} + \text{C}^{\bullet} \text{—} \rightarrow A - \text{C} \text{—}.$$

Pe măsura acumulării în sistem a polimerului creşte probabilitatea reacţiei acestuia cu macroradicalii de diferite tipuri prezenţi în mediul de reacţie:

$$R^{\bullet} + \text{—C(H)—} \rightarrow R\text{H} + \text{—C}^{\bullet}\text{—}$$

avînd loc reacţia de regenerare a lanţului. Macroradicalul format poate creşte ulterior prin adiţia de noi molecule monomere, în sensul ramificării sale. Cînd unităţile de bază ale ramificaţiei diferă de cele ale catenei de bază se formează polimerii grefaţi.

Dacă polimerul format mai conţine în molecula sa duble legături — ca în cazul polimerizării dienelor — macroradicalul în creştere poate adiţiona la acestea, avînd ca efect apariţia polimerilor activi, ramificaţi:

$$\text{—C}^{\bullet} + \text{—C=C—} \rightarrow \text{—C(—C—C}^{\bullet}\text{—)—}$$

Reacţii ulterioare cu monomerul duc la structuri mai complicate, bi- sau tridimensionale, asemănătoare cu cele prezentate în figura 1.

I. Cinetica proceselor polimerizării radicalice

Literatura de specialitate conţine un vast material privitor la elucidarea fenomenelor cinetice ale proceselor de polimerizare, din analiza căruia rezultă concluzia existenţei a trei metode de cercetare în acest domeniu: în regim staţionar, în regim nestaţionar şi în regim pseudostaţionar.

Metoda de lucru în regim staţionar este cea mai simplă şi, plecînd de la o serie de aproximaţii, printr-o metodică matematică relativ simplă, permite stabilirea ecuaţiilor de bază ale proceselor de polimerizare radicalică. De obicei se iau în consideraţie următoarele presupuneri:

1) capacitatea de reacţie a unui macroradical obţinut printr-o metodă oarecare este independentă de dimensiunile sale;

2) lungimea lanţurilor macromoleculare obţinute în polimerizarea vinilică este mare;

3) concentraţia produşilor cu caracter radicalic rămîne constantă în tot timpul polimerizării.

1. Este bine cunoscut faptul că polimerizarea vinilică reprezintă un caz particular al reacţiilor radicalice clasice înlănţuite, dar se deosebeşte de acestea prin aceea că produşii intermediari de natură radicalică — identici din punct de vedere chimic — nu au toţi aceleaşi dimensiuni, lungimea lanţului macromolecular fiind determinată de numărul actelor de creştere la care macroradicalul respectiv a luat parte. Pentru simplificarea tratării cinetice a procesului de polimerizare vinilică a fost necesar să se admită că reactivitatea unui macroradical dat nu depinde de lungimea lanţului, ceea ce a permis ca o singură constantă a vitezei de reacţie să caracterizeze toate procesele de creştere care au loc în timpul polimerizării.

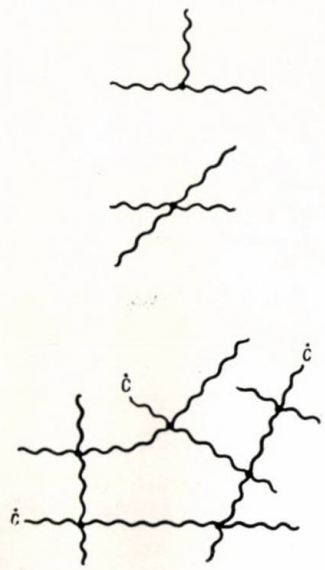


Fig. 1.

În literatura de specialitate există încercări de a verifica experimental această ipoteză [9, 11], dar rezultatele obţinute nu sînt întotdeauna concordante.

2. Cea de-a doua aproximaţie enunţată admite că lungimea medie a lanţurilor macromoleculare este mare, respectiv că viteza globală de consumare a monomerului este egală în viteza sa de intrare în lanţurile polimere, ca urmare a reacţiilor de creştere, neglijîndu-se consumul său prin participarea la reacţiile de iniţiere sau transfer de lanţ.

3. În deducerea ecuaţiilor cinetice se admite, de asemenea, că procesele de polimerizare au un caracter staţionar, ceea ce se reduce de fapt la părerea că viteza de modificare a concentraţiei radicalilor liberi este mult mai mică decît viteza lor de formare sau dispariţie.

Ţinînd seamă de aceste consideraţii şi transcriind principalele reacţii elementare ale procesului de polimerizare înlănţuită, vom da cîteva indicaţii cu privire la stabilirea ecuaţiilor cinetice de bază. Notînd prin $R_c^{\bullet}$ — radicalul liber care ia naştere prin scindarea iniţiatorului, $R_r^{\bullet}$ — radicalul polimer construit din r unităţi structurale, M — molecula monomeră, P_r — molecula de polimer inactivă formată din r — unităţi structurale şi $\dot{M}$ — radicalul format prin scindarea unui atom de hidrogen din molecula monomerului, se pot scrie:

Reacţia de iniţiere:

$$\text{Iniţiatorul} \rightarrow 2R_c^{\bullet} \qquad \text{viteza de formare a lui } R_c^{\bullet} = I$$

$$R_c^{\bullet} + M \rightarrow R_1^{\bullet} \qquad \text{constanta de viteză } k_{p_c}$$

Reacţia de creştere:

$$R_1^{\bullet} + M \rightarrow R_2^{\bullet} \qquad \text{constanta de viteză } k_{p_1}$$

$$R_2^{\bullet} + M \rightarrow R_3^{\bullet} \qquad \text{constanta de viteză } k_{p_2}$$

$$R_r^{\bullet} + M \rightarrow R_r + 1 \qquad \text{constanta de viteză } k_{p_r}$$

Reacţia de transfer de lanţ:

$$R^{\bullet} + M \rightarrow P_r + \dot{M} \qquad \text{constanta de viteză } k_{f_r}$$

$$\dot{M} + M \rightarrow R_2^{\bullet} \qquad \text{constanta de viteză } k_{p_M}$$

Reacţia de întrerupere a creşterii lanţului:

a) prin recombinare:

$$R_r^{\bullet} + R_s^{\bullet} \rightarrow P_{r+s} \qquad \text{constanta de viteză } k_{t_{rs}}$$

b) prin disproporţionare:

$$R_r^{\bullet} + R_s^{\bullet} \rightarrow P_r + P_s \qquad \text{constanta de viteză } k'_{t_{rs}}$$

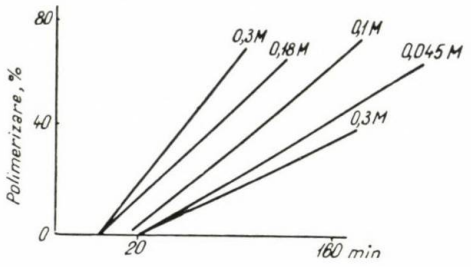


Fig. 2. Viteza de polimerizare a nitrilului acrilic la 40°C inițiată de peroxidul de benzoil [12].

În lumina aproximațiilor făcute sînt valabile condițiile:

1) $k_{p_1} = k_{p_2} = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = k_{p_r} + k_p$

2) $$-\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = \sum_n k_p [R{\cdot}n][M]$$

3) $$\frac{\mathrm{d}[R_i^{\cdot}]}{\mathrm{d}t} = 0; \qquad \frac{\mathrm{d}[R^{\cdot}]}{\mathrm{d}t} = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}[R_c^{\cdot}]}{\mathrm{d}t} = 0; \qquad \frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = 0$$

Exprimînd vitezele de reacție pentru fiecare proces elementar în final se obține:

$$-\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = \sum_n k_p[\dot{R}_n][M] = k_p[M]\left[\frac{1}{kt + k't}\right]^{1/2}$$

iar celelalte două mărimi caracteristice – lungimea medie a lanțului cinetic (ν) și lungimea medie a lanțului polimer [DP] – se exprimă prin:

$$\nu = -\frac{1}{I}\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = k_p[M][I(kt + k't)]^{1/2}$$

și, respectiv:

$$DP = \frac{k_p[R^{\cdot}][M]}{k_f[R^{\cdot}][M] + (kt/_2 + k't)[R^{\cdot}]^2} =$$

$$= \frac{k_p[M]}{k_f[M] + (kt/_2 + k't)\left[\frac{I}{kt + k't}\right]^{1/2}}$$

Definind durata medie de existență a lanțului cinetic prin timpul în care fiecare radical reacționează cu un număr mediu de molecule monomere ν și notînd-o cu τ ea se poate exprima prin:

$$\tau = \frac{[R^{\cdot}]}{I} = [I(kt + k't)]^{1/2}$$

Alături de metoda prezentată, pentru măsurarea vitezei de reacție în procesele de polimerizare se mai aplică metodele de cercetare în regim nestaționar sau pseudostaționar, care implică, însă, un aparat matematic mai complicat. Cea mai nouă este metoda stării pseudostaționare în care condițiile fizice de lucru se aleg în așa fel încît în sistem să se instaureze un regim staționar, determinat atît de procesul fizic cît și de vitezele reacțiilor chimice care se desfășoară. Din această categorie fac parte metoda sectorului rotativ, a interferenței spațiale și cea a polimerizării în emulsie după S c h m i d t.

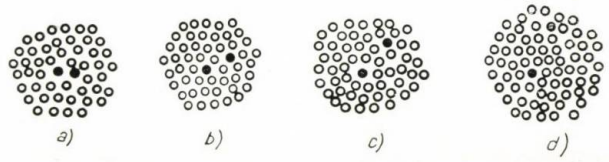


Fig. 3. Schema separării prin difuzie a cuplului radicalic în lichide [7].

II. Mecanismul procesului de polimerizare radicalică

1) Reacția de inițiere. Teoria recombinării primare

Studiul cinetic al reacției de inițiere a polimerizării radicalice impune rezolvarea unor probleme ca cele legate de reacțiile acceptorilor radicalici (monomeri, inițiatori) cu radicalii formați prin descompunerea inițiatorilor. Cinetica unor asemenea procese lămurește nu numai eficacitatea inițierii și a inhibitorilor, ci și multe particularități ale desfășurării reacțiilor radicalice în fază lichidă. Elucidarea problemelor este legată de cunoașterea și aprofundarea așa-numitei « teorii a recombinării primare » (cunoscute și sub numele de efectul F r a n k - R a b i n o v i c i) pe care o vom prezenta succint.

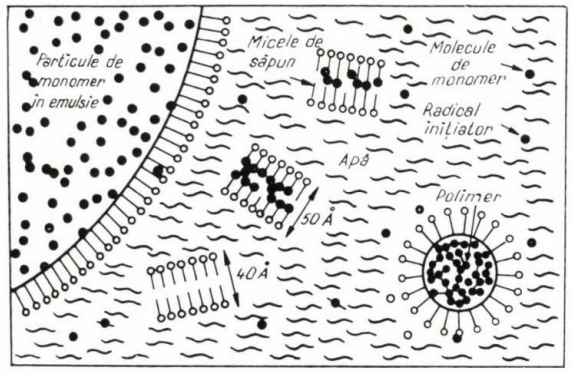


Fig. 4. Reprezentarea schematică a polimerizării în emulsie.

Disocierea moleculelor în fază gazoasă are ca efect apariția atomilor sau radicalilor liberi care se deplasează imediat pe o distanță de ordinul lungimii drumului liber mijlociu, ($10^{-6}-10^{-5}$ cm). În aceste condiții, probabilitatea ciocnirii și recombinării particulelor formate este neînsemnată. Altfel se desfășoară însă fenomenul în fază lichidă. În acest caz, distanțele intermoleculare, respectiv valoarea drumului liber mijlociu este mică, atingînd de obicei același ordin de mărime cu dimensiunile moleculelor; drept consecință, particulele radicalice obținute nu se pot separa imediat, ci interacționează alcătuind un cuplu. Treptat, însă, ca efect al mișcărilor termice și difuziunii lichidului alcătuind mediul de reacție, ele se deplasează continuu, depărtîndu-se. Mecanismul molecular al acestui proces parcurge mai multe etape, caracterizate prin durate de existență specifice, așa cum se poate observa din figura 3. Astfel, configurația *a* poate exista $10^{-11}-10^{-10}$ s, timp în care este posibilă recombinarea cuplului – fenomen cunoscut sub numele de recombinare primară sau efect F r a n k - R a b i n o v i c i. Mișcarea termică dezordonată poate transforma configurația *b* nu numai în *c*, ci cu o oarecare probabilitate din nou în *a*, fapt valabil și pentru celelalte stadii. Creșterea distanței medii dintre cei doi radicali limitează din ce în ce mai mult recombinarea lor la forma inițială *a*.

Cercetarea statistică a fenomenului duce la două concluzii de bază:

1) cele mai numeroase acte de recombinare au loc în primele momente ale apariției cuplului radicalic, frecvența maximă atingîndu-se în primele 10 deplasări elementare (după 100 asemenea deplasări ele producîndu-se numai cu totul accidental);

2) probabilitatea recombinării primare este determinată de natura dizolvantului, iar viteza procesului de separare a cuplului radicalic prin difuzie – de viscozitatea mediului.

Dacă ne referim la un proces de polimerizare în emulsie, mecanismul inițierii reiese clar din schema prezentată în figura 4.

În lumina considerațiilor făcute, în cele ce urmează vom prezenta diferitele căi experimentate pentru obținerea macroradicalilor în măsură să inițieze polimerizarea vinilică.

a) *Inițierea cu produși din clasa peroxizilor și hidroperoxizilor*

Peroxidul de benzoil, alături de cel de lauril și acetil, este unul dintre cei mai utilizați inițiatori ai polimerizării vinilice. Împreună cu derivații săi a fost folosit ca sursă de radicali fenilici și benzoici în studiul mecanismului reacțiilor radicalice.

Literatura de specialitate pune la dispoziție un vast material consacrat studiului cineticii și mecanismului de descompunere a peroxidului de benzoil, a cărui cercetare permite cîteva concluzii care se pot schematiza astfel:

1) viteza de scindare a peroxidului de benzoil și ordinul acestei reacții sînt condiționate de natura dizolvantului folosit;

2) scăderea concentrației în peroxid determină, de cele mai multe ori, scăderea vitezei de descompunere;

3) prezența acceptorilor radicalici în mediul de reacție frînează reacția de descompunere a peroxidului de benzoil.

S-a dovedit [17, 19] că descompunerea peroxidului de benzoil este o reacție înlănțuită, în care lungimea lanțului depinde de natura dizolvantului:

$PB \rightarrow R\cdot$ $\qquad$ PB – peroxid de benzoil

$\dot{R} + HS \rightarrow RH + S\cdot$ $\qquad$ HS – solvent

$S\cdot + PB \rightarrow$ produși $+ R\cdot$

Întreruperea lanțului:

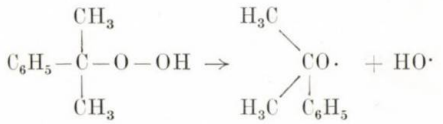
$$R\cdot + R\cdot \xrightarrow{K_{RR}} \text{produși}$$

$$S\cdot + S\cdot \xrightarrow{K_{SS}} \text{produși}$$

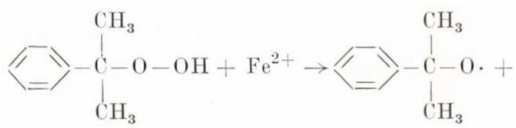
$$R\cdot + S\cdot \xrightarrow{K_{RS}} \text{produși}$$

Radicalii benzoici formați în reacția de scindare primară a peroxidului de benzoil pot adiționa la dubla legătură a combinației vinilice, sau pot duce prin decarboxilare la obținerea radicalilor fenilici capabili, la rîndul lor, de noi reacții de adiție. Procesul de inițiere prin peroxidul de benzoil este în mare măsură limitat de efectul de recombinare primară.

Printr-un mecanism analog reacționează hidroperoxizii. Îndeosebi a fost studiată descompunerea omolitică a hidroperoxizilor decalinei, tetralinei și cumenului. Dacă ne referim la hidroperoxidul de cumen, reacția care are loc poate fi schematizată astfel:



sau, în prezența metalelor cu valență variabilă:



$$+ Fe^{3+} + OH^-$$

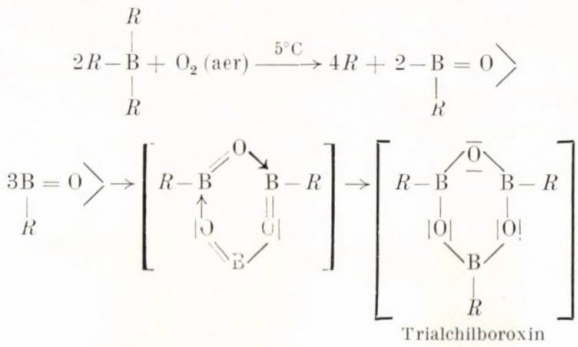
În mod general:

$$HOO-H + Fe^{2+} \longrightarrow HO\cdot + HO^- + Fe^{3+}$$

$$R-OOH + Cu^{2+} \xrightarrow{0^\circ C} R-O-O + H^+ + Cu^+$$

$$R-OOH + Cu^+ \longrightarrow R-O\cdot + OH^- + Cu^{2+}$$

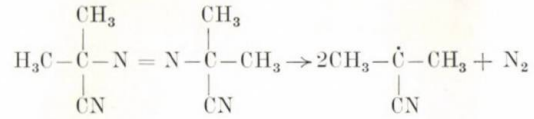
Este interesantă de amintit și acțiunea derivaților alchilați ai borului, care, în prezența oxigenului din aer, la temperaturi relativ scăzute, prezintă capacitatea de a furniza radicali:



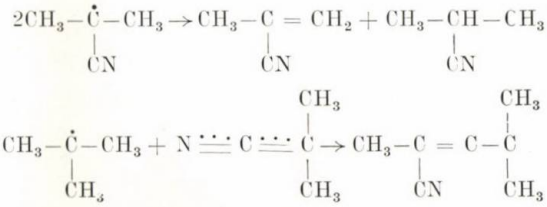
Trialchilboroxin

b) *Inițierea cu derivați azoici*

Una dintre cele mai interesante și frecvent utilizate clase de inițiatori este cea a derivaților azoici, reprezentantul tipic fiind dinitrilul acidului azoizobutiric. Încălzit în diferiți dizolvanți acesta se descompune, punînd în libertate radicali dimetilcianmetilici și o moleculă de azot:



În anumiți dizolvanți radicalii formați se recombină aproape cantitativ, trecînd la acidul dinitriltetrametiltartric. Paralel, ca efect al reacției de disproporționare, se pot forma și produși de tipul:



Mecanismul inițierii prin radicalii dimetilcianmetilici se explică prin capacitatea lor de a reține un atom de hidrogen mobil dintr-o combinație vinilică oarecare.

c) *Inițierea oxidoreducătoare*

Numeroase procese oxidoreducătoare sînt însoțite de formarea radicalilor liberi capabili să inițieze polimerizarea vinilică [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]. Un exemplu simplu este descompunerea apei oxigenate de către ionii feroși, care, după cum arată Haber și Weiss [19], se desfășoară după următoarea schemă:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO\cdot + HO^- + Fe^{3+} \qquad (1)$$

$$HO\cdot + Fe^{2+} \rightarrow HO^- + Fe^{3+} \qquad (2)$$

Radicalul oxidrilic format acționează printr-un mecanism înlănțuit asupra apei oxigenate, descompunînd-o:

$$HO\cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + H-O-O\cdot \qquad (3)$$

$$H-O-O\cdot + H_2O_2 \rightarrow HO\cdot + H_2O + O_2 \qquad (4)$$

S-a dovedit [26] că radicalii oxidrilici formați prin reacția (1) sînt capabili să inițieze polimerizarea vinilică. Adăugarea unor cantități crescînde de monomer favorizează reacția (2), ajungîndu-se la un moment dat ca toți radicalii $OH\cdot$ formați să reacționeze cu monomerul, ducînd la obținerea polimerului dorit.

Dacă sistemul redox amintit acționează asupra alcoolilor el determină un lanț de reacții capabile să inițieze polimerizarea unui monomer oarecare, de exemplu a nitrilului acrilic [27]:

$$HO^{\cdot} + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3\dot{C}HOH + H_2O \quad (5)$$

$$CH_3 - \dot{C}HOH + H_2O_2 \rightarrow CH_3CHO + H_2O + HO^{\cdot} \quad (6)$$

Dacă alcoolul etilic este înlocuit cu un alcool polimer, de exemplu cu celuloza, radicalul $OH^{\cdot}$, captînd un atom de hidrogen mobil din molecula acesteia, va iniția polimerizarea grefată [28]:

$$Cel - H + OH^{\cdot} \rightarrow Cel^{\cdot} + H_2O \quad (7)$$

Un alt sistem reducător utilizat ca sursă de radicali este persulfatul de potasiu–apă. K o l t h o f f și M i l l e r [27] au arătat că ionii persulfați în soluție apoasă la încălzire se descompun conform schemei:

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{K_1} 2\,SO_4^{\cdot -}$$

Radicalii sulfați acționează asupra apei eliberînd radicalul hidroxilic:

$$SO_4^{\cdot -} + H_2O \rightarrow HSO_4^{-} + HO^{\cdot}$$
$$2HO^{\cdot} \rightarrow H_2O + 1/2\ O_2$$

sau în prezența alcoolilor:

$$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2\,SO_4^{\cdot -}$$
$$SO_4^{\cdot -} + CH_3OH \rightarrow HSO_4^{-} + HOCH_2^{\cdot}$$

Polimerizarea poate fi inițiată de unul dintre radicalii formați. Participarea radicalului $SO_4^{\cdot -}$ la procesul de polimerizare a fost pusă în evidență prin identificarea sulfului în lanțul macromolecular format.

Un agent de oxidare care a căpătat o deosebită importanță în ultimii ani este ionul ceric:

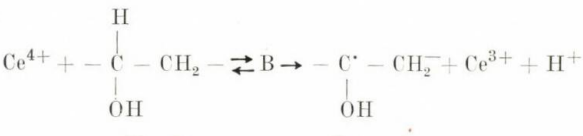
$$Ce^{4+} + RH \rightarrow Ce^{3+} + H^{+} + R^{\cdot}$$

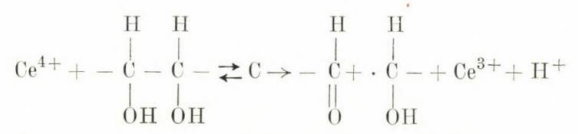
Primele experimentări au fost efectuate asupra alcoolilor, dar cercetări ulterioare au arătat că mulți alți compuși organici sînt susceptibili unei asemenea oxidări. Considerații reologice și cinetice au dus la concluzia că un asemenea proces decurge prin descompunerea unui complex de coordinație intermediar:

$$Ce^{4+} + EtOH \rightleftarrows \text{Complex}$$

$$\text{Complex} \xrightarrow{K} Ce^{3+} + H^{+} + \text{produs oxidat}$$

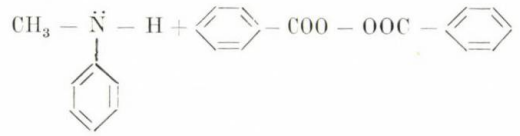
Lucrînd în prezența alcoolului polivinilic M i n o, K a i z e r m a n și R a s m u n s e n [29] formulează următorul mecanism:

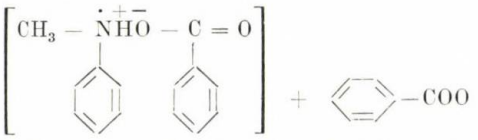




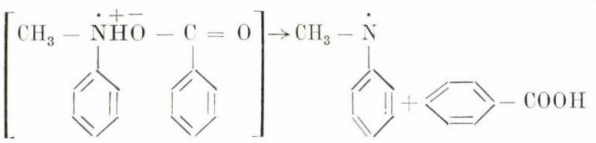
În acest caz autorii subliniază caracterul sensibil selectiv al acțiunii ceriului, reacția desfășurîndu-se cu precădere în favoarea unităților glicolice. În condițiile studiate, 83 de unități glicolice, din 100 care reacționează, se comportă conform schemei menționate. Oxidarea este însoțită de fragmentarea lanțului macromolecular în radicali polimeri – centri activi ai polimerizării grefate.

Interesante și adesea de mare eficacitate sînt sistemele oxidoreducătoare realizate prin acțiunea simultană a peroxidului de benzoil și aminelor. Chimismul unor asemenea reacții a fost studiat de H o r n e r [30, 31], care arată că în stadiul inițial se formează un complex între peroxidul de benzoil și amina respectivă în care, ulterior, are loc transferul unui electron de la amină către peroxid, formîndu-se un cuplu ionic alături de un radical benzoic:



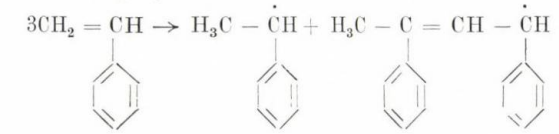


Ulterior, ion-radicalul aminic format cedează protonul restului benzoic:



d) *Inițierea termică*

Energia termică este utilizată în mod curent ca mijloc de inițiere a procesului de polimerizare. Monomeri, ca stirenul, metacrilatul de metil, acetatul de vinil, butadiena, vinilcarbazolul, ciclotetraena etc., pot fi polimerizați relativ ușor pe această cale. Există însă puține date cu privire la inițierea pur termică a polimerizării, întrucît aceasta se caracterizează de obicei printr-o viteză redusă și este mascată ușor de acțiunea unor impurități cu caracter peroxidic, a oxigenului din aer sau a altor inițiatori accidentali. Date concordante pentru polimerizarea termică s-au obținut numai în cazul stirenului, propunîndu-se diferite mecanisme, dintre care cel mai verosimil și adesea acceptat s-ar explica printr-o inițiere prin monoradicali formați ca rezultat al unei reacții trimoleculare [32]:



e) *Inițierea fotochimică*

Deși ideea activării fotochimice a polimerizării este veche, în literatura de specialitate se găsesc relativ puține lucrări consacrate unui studiu sistematic al acestui proces. Contribuții importante se datoresc lui B a g d a s a r i a n [7], care dovedește că viteza inițierii fotochimice este proporțională cu cantitatea de energie absorbită:

$$V_{in} = I_{abs}\,\beta,$$

în care:

V_{in} este viteza de inițiere;

I_{abs} – numărul de cuante luminoase absorbite în unitatea de timp;

$\beta = \frac{\gamma}{L}$ – eficacitatea fotopolimerizării;

γ – randamentul cuantic reprezentînd numărul de lanțuri inițiale prin absorbția unei cuante luminoase;

L – lungimea de undă a cuantei utilizate.

În tabela 1 se poate urmări eficacitatea fotoinițierii pentru o serie de monomeri. Aceasta variază sensibil cu natura monomerului. Contrar așteptărilor, creșterea energiei cuantice are efect negativ asupra acestui factor. Pe de altă parte, s-a dovedit că ea este favorizată de scindarea concentrației în monomer (fig. 5).

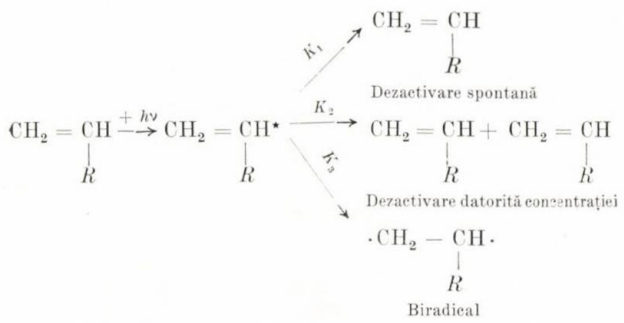
Mecanismul fotopolimerizării nu este definitiv elucidat. Descompunerea macromoleculelor în radicali, prin absorbția unei cuante luminoase din domeniul ultraviolet apropiat de cel vizibil, este puțin probabilă.

Tabela 1

EFICACITATEA INIȚIERII FOTOCHIMICE PENTRU CÎȚIVA MONOMERI [7]

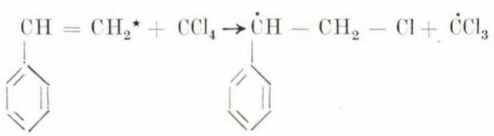
Monomerul	Eficacitatea fotoinițierii	
	în domeniul 303–313 λ	în alte domenii ale spectrului
Clorura de alil	–	1 (290–366 λ)
Metacrilatul de metil	0,1	0,01 (253–265 λ)
Metacrilatul de metil	0,1	–
Acetatul de vinil	0,01	–
Stirenul	0,001	0,08 (366 λ)
Cloroprenul	–	0,1–0,01 (290–366 λ)
Izoprenul	–	10^{-4}–10^{-5}(290–366 λ)

Energia cuantei cu λ = 366 (78 kcal) care provoacă polimerizarea stirenului este cu totul insuficientă pentru scindarea oricărei legături din această moleculă. Mai probabilă pare trecerea moleculelor fotoexcitate în stare biradicalică prin desfacerea dublelor legături. Paralel este posibilă dezactivarea lor fie spontan, fie datorită variației concentrației monomerului. Schematic, procesul se prezintă astfel:



Biradicalii obținuți pe această cale, în urma unor transformări intramoleculare, trec în stare de monoradicali – inițiatori ai procesului de fotopolimerizare.

Conducînd polimerizarea în prezența unor dizolvanți, ca tetraclorura de carbon (cu cea mai mare eficacitate), hexacloretanul sau cloroformul, are loc o creștere importantă a vitezei de fotopolimerizare, fapt observat în cazul stirenului, α-metilstirenului, acetatului de alil, izoprenului, cloroprenului etc. Întrucît tetraclorura de carbon nu absoarbe lumina ultravioletă în domeniul lungimilor de undă mari, nu poate fi vorba de participarea ei în procesul primar de inițiere, fapt care justifică presupunerea că ea acționează asupra moleculelor excitate ale combinației vinilice, participînd în mod nemijlocit în reacția de creștere a lanțului:



Fotopolimerizarea vinilică este însă mult favorizată de adăugarea unor substanțe capabile să absoarbă lumina și, prin transformările care intervin în structura lor, să determine creșterea numărului de radicali. Principial, acțiunea unor asemenea substanțe fotosensibilizatoare se poate traduce în următorul mecanism:

$$R - R + h\nu \rightarrow R^{\cdot} + R^{\cdot}$$

$$R^{\cdot} + M \rightarrow R\dot{M}$$

Referindu-ne la un caz particular al fotosensibilizării putem scrie:

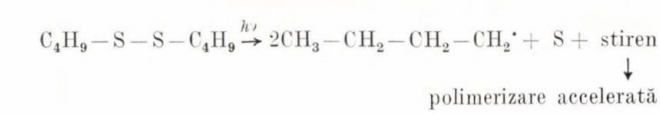
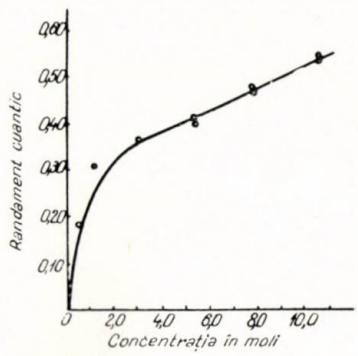
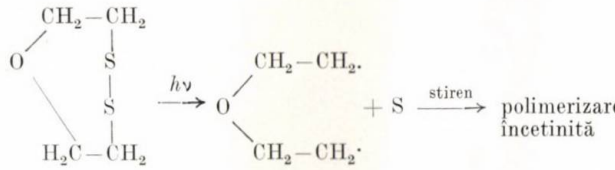


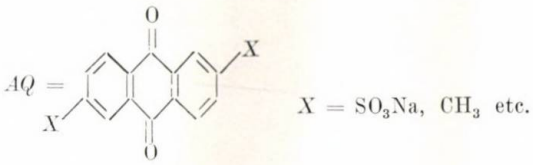
Fig. 5. Dependența randamentului cuantic pătratic de concentrația acetatului de vinil în amestec cu etilcetona [7].



În cazul folosirii unor disulfuri ciclice:

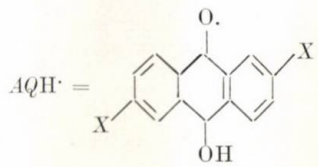


Drept fotosensibilizatori au fost utilizați peroxidul de benzoil, dinitrilul acidului azoizobutiric, benzoina, acetona, diazobenzenul și, mai ales, unele substanțe colorante. Cercetări amănunțite au fost făcute de către G e a c i n t o v [33], care a folosit coloranți antrachinonici de tipul:



În mediu alcoolic are loc reacția:

$$AQ^{\cdot} + RH \rightarrow AQH^{\cdot} + R^{\cdot}$$



Studii ale polimerizării fotosensibilizate s-au făcut mai ales în cazul stirenului și metacrilatului de metil. S-a constatat că eficacitatea fotoinițierii este mult crescută dacă se cumulează acțiunea ei cu aceea a unui sistem redox.

O altă cale de fotoinițiere este cea a utilizării ionilor metalelor cu valență variabilă [25, 33, 34, 35, 36]. Astfel, soluțiile apoase ale fierului trivalent pot absorbi o cuantă de energie, dînd un complex activ, care, prin descompunere, eliberează radicali capabili să inițieze polimerizarea vinilică:

$$[Fe^{3+}\,X^{-}] + h\nu \rightarrow [Fe^{2+}\,X\cdot]$$

Printr-un mecanism analog [33, 34] are loc fotoinițierea de către ionul uranil. Cr. S i m i o n e s c u și colaboratorii au arătat [34] că sărurile de uranil în soluție, în prezența unor compuși organici de natura monomerilor vinilici, se descompun la lumină, cu formarea unui compus de uraniu tetravalent, însoțită de oxidarea monomerului printr-un proces de fotoliză:

$$UO_2^{2+} + 2H_2O \rightarrow U^{4+} + 2OH^{-} + 2HO^{\cdot}$$

$$HO^{\cdot} + CH_2{=}CH \rightarrow HO{-}CH_2{-}CH^{\cdot}$$
$$\quad\quad\quad

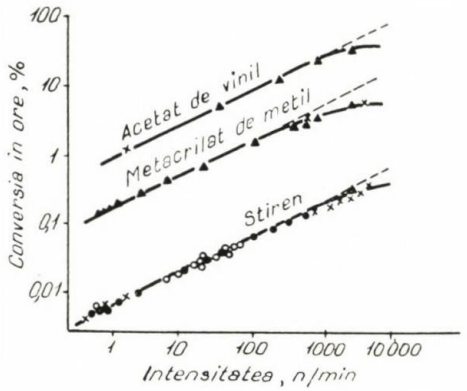


Fig. 6. Dependența vitezei de polimerizare a acetatului de vinil, metacrilatului de metil și stirenului de intensitatea dozei [31].

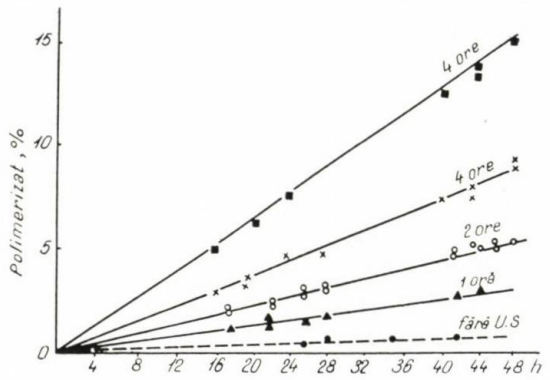


Fig. 7. Polimerizarea nitrilului acrilic în DMF la diferite durate de unde ultrasonore; generator ultrasonic 4 kV și 800 kHz [36].

Sub acțiunea unui foton uranilul trece în stare fotoexcitată, inițiind polimerizarea vinilică:

$$UO^{2+} \xrightarrow{h\nu} [UO^{2+}]^*$$

$$[UO^{2+}]^* + M \longrightarrow UO^{2+} + M.$$

$$M\cdot + M \longrightarrow M_2^{\cdot} \longrightarrow M_n^{\cdot} \text{ etc.}$$

Extinzîndu-și cercetările în clasa lantanidelor și actinidelor, autorii au demonstrat posibilitatea inițierii polimerizării vinilice și cu sărurile altor elemente — lantan [35], toriu etc., fapt explicat prin capacitatea acestora de a participa, datorită valenței lor variabile, la reacții redox.

În general, fotopolimerizarea în prezența actinidelor se poate prezenta prin:

$$AcX \xrightarrow{h\nu} [AcX]^* \qquad AcX = \text{actinidă}$$

$$[AcX]^* + M \longrightarrow M\cdot + AcX$$

$$M\cdot + M \longrightarrow M_2^{\cdot} \ldots\ldots M_n^{\cdot}$$

f) *Inițierea radiochimică* [36—38]

Radiații dotate cu energie ridicată ca razele röentgen, electroni rapizi, particule α provoacă polimerizarea monomerilor atît în fază lichidă, gazoasă cît și în soluții. Efectul primar al acțiunii radiațiilor asupra unui compus este fenomenul de ionizare și formare a moleculelor excitate, al căror nivel energetic este mai coborît decît al ionizării:

$$A\text{—}/\backslash/\backslash/\backslash/\backslash\longrightarrow A^+ + e^-$$

$$A\text{—}/\backslash/\backslash/\backslash/\backslash\longrightarrow A^*$$

Energia absorbită se repartizează aproximativ egal între aceste două procese; ulterior ele sînt însoțite de alte transformări secundare, care duc, final, la obținerea radicalilor. Astfel, prin radioliza lichidelor organice, electronul smuls moleculei, parcurgînd un drum oarecare (între timp poate determina noi acte de ionizare), își pierde final excesul de energie, atingînd un echilibru termic în raport cu mediul. Un asemenea electron este atras de către un ion încărcat pozitiv, avînd loc o neutralizare de tipul:

$$A^+ + e^- \longrightarrow A^{**}$$

însoțită de o degajare de energie egală cu cea a ionizării, care aduce molecula într-o stare excitată. Întrucît energia de ionizare în majoritatea cazurilor depășește stabilitatea legăturilor chimice are loc disocierea spontană a stării excitate A^{**} în radicali:

$$A^{**} \longrightarrow R_1^{\cdot} + \dot{R}_2$$

Această schemă de formare a radicalilor mai poate fi complicată și de alte procese, dar, esențial pentru inițierea radiochimică a polimerizării, este transferul energiei de activare de la unele molecule spre altele, avînd ca efect final apariția radicalilor. Importanța moleculelor de tip A^* pentru chimia radiațiilor nu s-a stabilit încă. Este posibil ca o parte dintre aceste molecule să se transforme în radicali prin mecanismul disocierii sau să participe în mod nemijlocit la reacțiile chimice.

O particularitate a proceselor radiochimice înlănțuite care le diferențiază de cele fotochimice o reprezintă caracterul neselectiv al absorbției radiațiilor ionizante. În timp ce lumina este absorbită de molecule, numai în cazul cînd frecvența ei coincide cu benzile de absorbție ale acestora, energia radiațiilor este reținută, indiferent de structura chimică a substanței; dacă natura chimică a produșilor nu prezintă nici o importanță în ceea ce privește cantitatea de energie absorbită (aceasta fiind determinată de numărul de electroni prezenți pe unitatea de volum a substanței iradiate) formarea radicalilor însă — ca efect al acestei absorbții — va fi determinată tocmai de structura lor.

Paralel cu procesele care duc la formarea radicalilor au loc și reacții concurente de dezactivare spontană a moleculelor excitate, cînd energia electronică se transformă în energie termică:

$$A^{**} \rightarrow A$$

$$A^{*} \rightarrow A$$

Cinetica formării polimerilor pe cale radiochimică este determinată de intensitatea dozei de iradiere, de starea fizică a monomerului (care se poate găsi în stare solidă sau gazoasă, în soluție sau emulsie), de solubilitatea atît a monomerului cît și a polimerului format, de gradul de conversie și de temperatura de lucru.

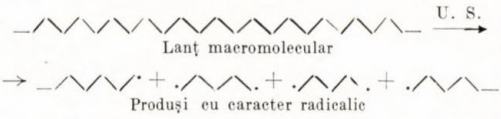
În figura 6 se poate urmări dependența polimerizării radiochimice a stirenului, metacrilatului de metil și acetatului de vinil în funcție de doza de iradiere.

g) *Inițierea mecanochimică*

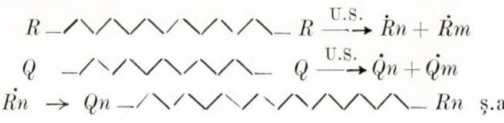
O altă cale de inițiere a polimerizării vinilice, care a deschis noi perspective chimiei macromoleculare, este cea mecanochimică. Numeroase lucrări [40—88] semnalează formarea datorită acțiunii mecanice (ultrasunete, vălțuire, forfecare, curgere forțată prin capilare sau duze, masticare, măcinare vibratorie, crioliză și dezghețare bruscă a soluțiilor polimere, descărcări electrice de înaltă tensiune, umflarea polimerilor în fază de vapori etc.) asupra polimerilor, a macroradicalilor, dovedind în același timp posibilitatea utilizării acestora ca inițiatori ai polimerizării vinilice.

S-a dovedit [40, 42—54, 61—64, 68—70, 72] că acțiunea ultrasunetelor asupra compușilor macromoleculari are ca efect fragmentarea lor în radicali polimeri. Numeroși autori [40, 43—54] dovedesc că apariția unor asemenea macroradicali nu se datorește unor reacții chimice, ca în cazul acțiunii radiațiilor ionizante, ci solicitărilor pur mecanice care se datoresc undei de șoc ce însoțește formarea bulei de cavitație sau forțelor de frecare care se formează între moleculele

de dizolvant și lanțurile polimere. Schematic, acest fenomen ar putea fi reprezentat în felul următor [40]:



Caracterul radicalic al acestor fragmente a fost pus în evidență prin reacția cu difenilpicrilhidroxilul, iodul, precum și prin capacitatea lor de a forma polimeri-bloc și grefați [43]:



sau, dacă se lucrează în prezența oxigenului:

$$\dot{R}n + O_2 \rightarrow Rn-O-O^{\cdot}$$

$\dot{Q}n + O_2 \rightarrow Qn-O-O^{\cdot}$ care se recombină conform schemei:

$$Rn-O-O^{\cdot} + Q^{\cdot}n \rightarrow Rn-O-O-Qn$$

sau:

$$Rn-O-O^{\cdot} + Qn-O-O^{\cdot} \rightarrow Rn-O-O-Qn + O_2$$

Atunci cînd în mediul de reacție nu există un acceptor radicalic, fragmentele formate se recombină între ele.

Berlin [73] arată că cinetica unor asemenea transformări este condiționată de energia oscilațiilor ultrasonore, frecvența lor, natura acceptorilor radicalici existenți în mediul de reacție, concentrația soluției etc.

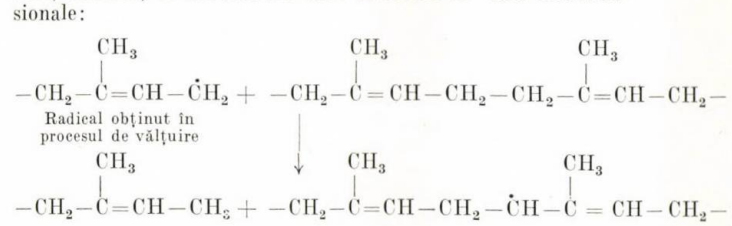
Influența oscilațiilor ultrasonore asupra polimerizării acrilonitrilului se poate urmări în figura 7.

Formarea macroradicalilor prin măcinarea vibratorie a fost sesizată pentru prima dată de Hess [74], cercetările fiind reluate și extinse de Grohn și colaboratorii [78–88].

Apariția macroradicalilor în măcinarea vibratorie se explică prin concentrarea energiei mecanice în anumite puncte ale catenei macromoleculare, care slăbește treptat, fragmentîndu-se în momentul în care efortul mecanic depășește energia de legătură. Caracterul radicalic al fragmentelor formate a fost dovedit prin spectre de rezonanță paramagnetică.

Viteza, gradul și limita de distrucție în măcinarea vibratorie depind de natura chimică și starea fizică a polimerilor, de mediul în care se efectuează procesul (atmosferă gazoasă, solvenți etc.), precum și de condițiile mecanice ale măcinării (raport de umplere, dimensiunile bilelor, amplitudinea vibrațiilor), durată, temperatură etc. (fig. 8–12 [85]).

Barambоim [71] dovedește că prin vălțuirea cauciucurilor se formează fragmente radicalice asemănătoare, care, ulterior, se recombină dînd structuri bi- sau tridimensionale:



Degradarea mecano-chimică a polimerilor în soluții sub acțiuni intense de agitare, avînd ca efect apariția macroradicalilor, a fost studiată de Thomas și colaboratorii [89], care, agitînd o soluție apoasă 0,006 M de acid polimetacrilic într-un vas de oțel inoxidabil cu 12 000 rot/min, au constatat scăderea viscozității.

Diferiți cercetători [41, 90–93] semnalează apariția macroradicalilor în cazul trecerii forțate a soluțiilor polimere prin capilare sau orificii cu dimensiuni mici; forțele de forfecare care se formează în acest caz sînt suficiente să producă scindarea legăturilor chimice. Autorii subliniază importanța formei geometrice a capilarei pentru atingerea unor efecte mecanice maxime.

S-a constatat, de asemenea [41, 94–96] că în timpul ciclului de înghețare-dezghețare a polimerilor în mediu apos

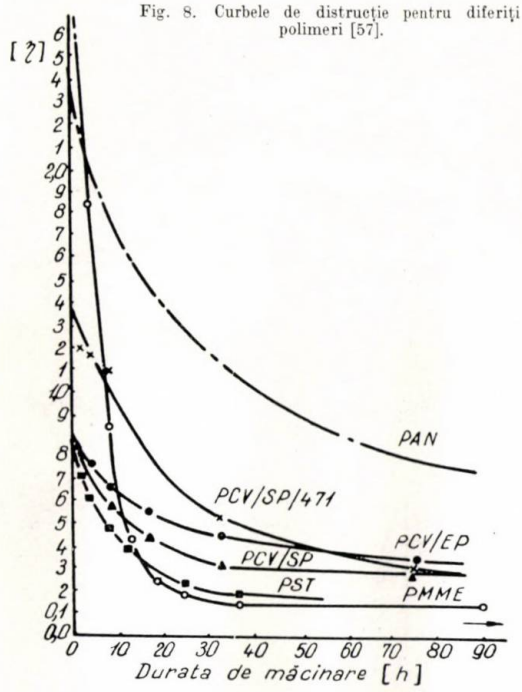


Fig. 8. Curbele de distrucție pentru diferiți polimeri [57].

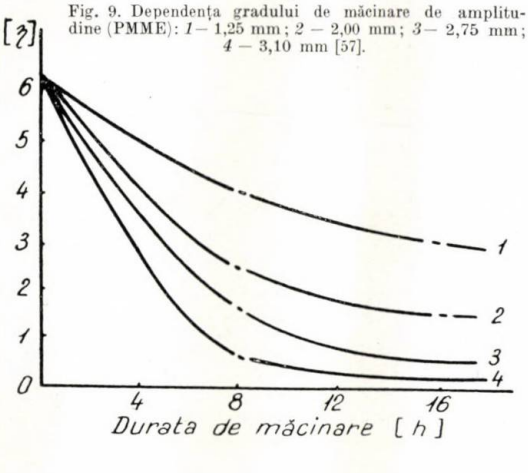


Fig. 9. Dependența gradului de măcinare de amplitudine (PMME): *1* – 1,25 mm; *2* – 2,00 mm; *3* – 2,75 mm; *4* – 3,10 mm [57].

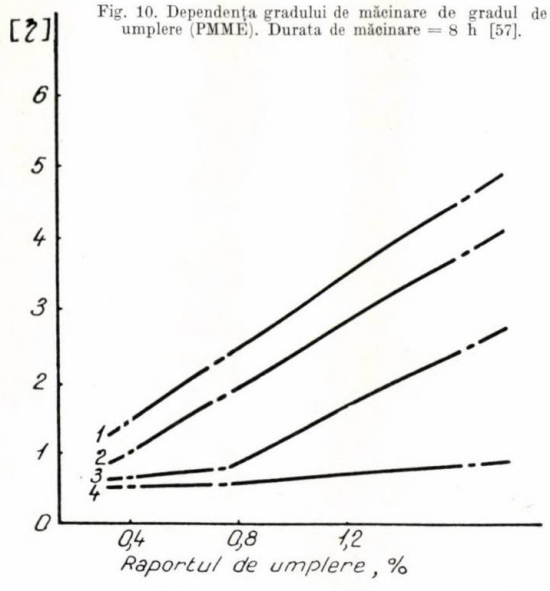


Fig. 10. Dependența gradului de măcinare de gradul de umplere (PMME). Durata de măcinare = 8 h [57].

Fig. 11. Dependența gradului de măcinare de dimensiunile bilelor: *1* — diametru: 9 mm; *2* — diametru: 16 mm.

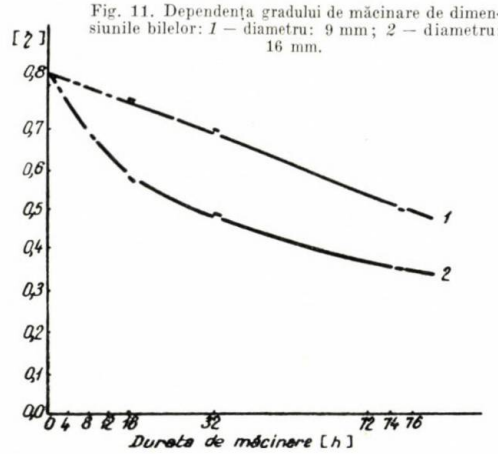
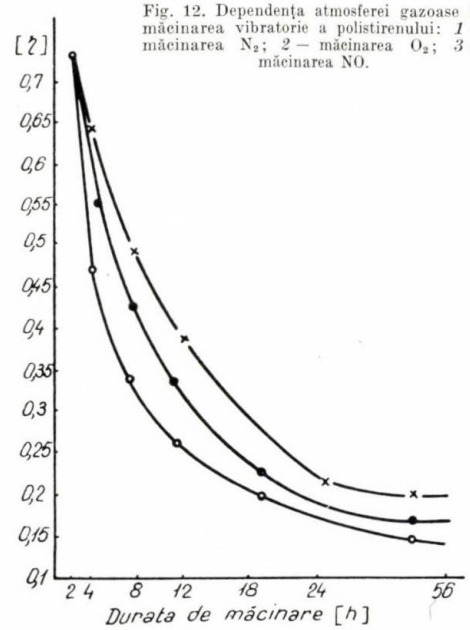


Fig. 12. Dependența atmosferei gazoase în măcinarea vibratorie a polistirenului: *1* — măcinarea N_2; *2* — măcinarea O_2; *3* — măcinarea NO.



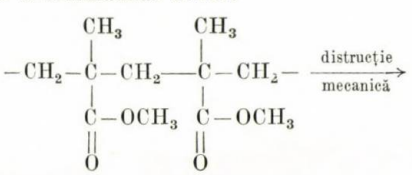
are loc o creștere a volumului specific însoțită de formarea unor forțe mecanice depășind energia legăturilor covalente, care, prin scindare, pun în libertate radicali activi.

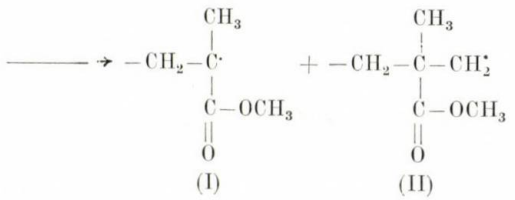
Soluțiile polimere supuse acțiunii descărcărilor electrice prin scîntei trec printr-o intensă degradare radicalică [97—99]. Mecanismul apariției centrilor activi în acest caz se explică prin creșterea bruscă a presiunii — ca efect al compresibilității reduse a lichidului — sub forma unei unde de șoc hidraulice. Mișcarea în direcție radială a soluției în raport cu zona de formare a scînteii provoacă în masa de reacție lacune care se traduc în forțe de șoc cavitaționale, în măsură să descompună legăturile chimice.

Plecînd de la ideea că lanțurile macromoleculare de bază pot fi formate din legături covalente sau electrovalente s-a ajuns la concluzia [52, 82] că sub acțiuni mecanice sînt posibile trei mecanisme:

a) radicalic;
b) ionic;
c) radical-ionic.

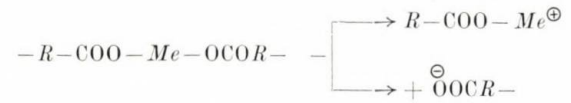
În cazul polimetacrilatului de metil, un asemenea mecanism poate fi schematizat astfel:





Produșii radicalici formați sînt capabili să inițieze polimerizarea vinilică. Dacă monomerul introdus în mediul de reacție diferă de cel care alcătuiește unitățile elementare ale lanțurilor radicalului format pe cale mecano-chimică, rezultă un polimer grefat.

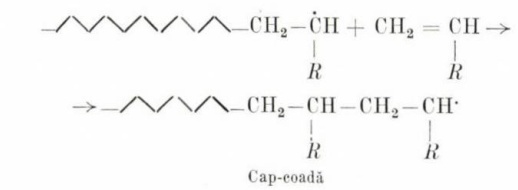
Dacă forțele mecanice acționează asupra unor legături electrovalente se poate scrie [52]:



2) **Reacția de creștere**

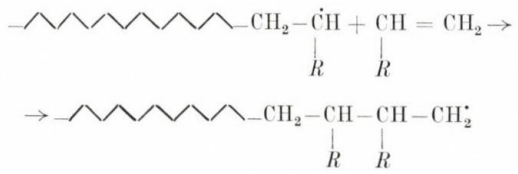
Importanța reacției de creștere a lanțului constă în faptul că ea determină viteza procesului de polimerizare, greutatea moleculară a produsului format și structura sa.

Dacă ne referim la polimerizarea etilenei, teoretic, creșterea lanțului poate avea loc în următoarele moduri [7]:



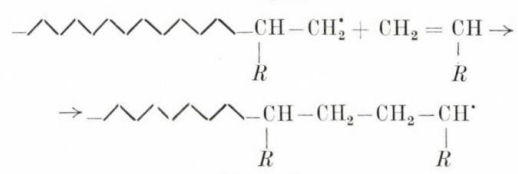
(I)

Cap-coadă



(II)

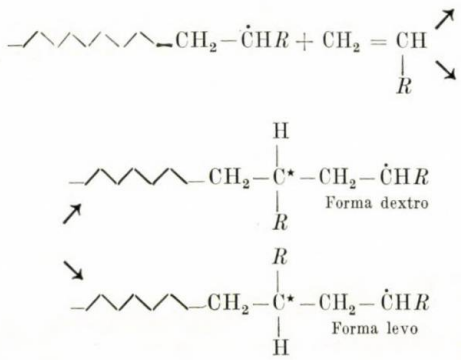
Cap-cap



(III)

Coadă-coadă

Cele patru reacții decurg cu viteze diferite. S-a dovedit că, în cazul polimerizării combinațiilor vinilice simple, reacția (I) se desfășoară cu cea mai mare probabilitate. Dacă aceasta se realizează în prezența unui monomer caracterizat prin doi substituenți la același atom de carbon, atunci repartiția spațială a acestora este determinată de adiția monomerului și are ca rezultat apariția a doi izomeri sterici (*d* și *l*):

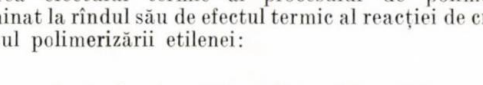


Staudinger și Huggins [100] au arătat că unele proprietăți ale polimerilor sînt în funcție de formarea diferitelor tipuri izomere, însă, în condițiile obișnuite ale polimerizării, formele *d* și *l* se succed dezordonat, fapt care determină ca lanțul polimer format să fie neregulat din punct de vedere steric.

Natta [101] reușește ca prin polimerizarea ionică să obțină structuri regulate, ceea ce pe cale radicalică încă nu s-a realizat. Încercările de a utiliza ca monomeri de plecare produși caracterizați prin izomerie spațială au avut același rezultat — obținerea unor lanțuri polimere neregulate din punctul de vedere al stereoizomeriei.

O altă soluție experimentată în același scop a fost sinteza asimetrică a polimerilor. În acest sens s-au utilizat inițiatori sau monomeri optic activi. Literatura de specialitate menționează un singur caz [102] cînd s-a obținut totuși un polimer cu structură regulată prin copolimerizarea anhidridei maleice cu metacrilatul de 1,α-metilbenzil.

În procesul de creștere a lanțurilor, un factor de o deosebită importanță este cel steric. Acțiunea sa se traduce în coborîrea efectului termic al procesului de polimerizare, determinat la rîndul său de efectul termic al reacției de creștere. În cazul polimerizării etilenei:



efectul termic al reacției (ΔH) se poate calcula din energiile de legătură standard. Adiția unei unități elementare la macroradicalul în creștere are ca efect dispariția dublei legături și formarea unei noi legături C—C. Alcanii normali supunîndu-se legii aditivității, efectul termic al reacției este:

$$\Delta H = 2 \times 84 - 145{,}5 = 22{,}5 \text{ kcal/mol.}$$

în care: 84 și 145,5 sînt energiile-standard ale dublei și simplei legături.

Pentru cazul monomerilor la care legea aditivității nu se mai respectă, efectul termic de polimerizare este mai mic, fiind determinat de doi factori — pierderea energiei de conjugare în timpul polimerizării și pierderea energiei ca urmare a efectelor sterice în timpul formării lanțului macromolecular. În acest caz efectul termic al procesului se calculează cu relația:

$$\Delta H = 22{,}5 - (\Delta Q_1 - \Delta Q_2) - W_{ster},$$

în care:

ΔQ_1 și ΔQ_2 reprezintă — abaterile termodinamice de la aditivitatea atît în monomer cît și în polimer;

W_{ster} — efectul steric al polimerizării.

3) Reacția de întrerupere

Întreruperea creșterii lanțurilor se produce prin reacția a doi radicali fie pe calea recombinării lor, fie prin disproporționare. De obicei reacția de întrerupere are loc prin participarea radicalilor polimeri proveniți din reacția de creștere a lanțului, sau prin ciocnirea unui asemenea radical cu un altul provenit din reacțiile secundare, de asemenea prin ciocnirea radicalului primar inițial cu o moleculă de dizolvant etc. De obicei se iau în considerație numai reacțiile posibile între doi radicali polimeri formați în procesul de creștere a lanțului.

Este binecunoscut faptul că energia de activare necesară recombinării a doi radicali cu greutate moleculară mică este redusă, atingînd de multe ori valoarea zero, iar faptul că în mod curent reacția de recombinare este însoțită de cea de disproporționare demonstrează că și aceasta din urmă necesită energii de același ordin. În cazul radicalilor polimeri, particularitățile lor structurale nu exclud posibilitatea ca în anumite condiții de lucru să fie favorizată numai una dintre aceste reacții. Structura macromoleculelor formate pe un

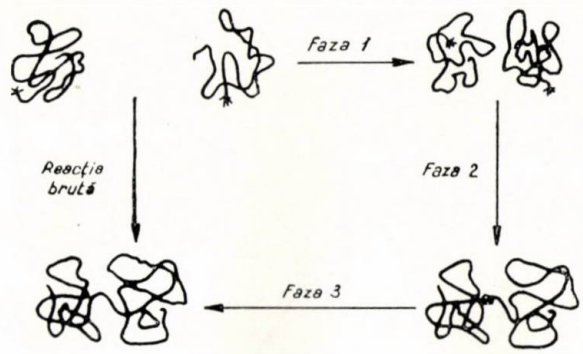
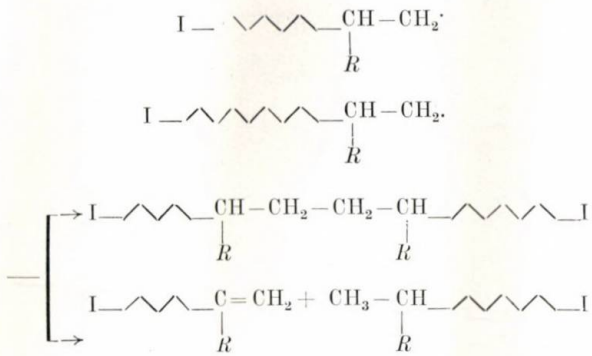


Fig. 13. Reprezentarea schematică a reacției de întrerupere prin recombinare.

drum sau altul diferă din punct de vedere chimic prin natura grupelor finale:



Întreruperea prin recombinare este sugestiv reprezentată în figura 13.

Doi radicali în creștere se află la o anumită distanță unul de celălalt, în soluție. Ulterior ei difuzează în mediul de reacție, suferind o reorientare în așa mod ca centrele radicalice care favorizează recombinarea să se găsească în apropiere. Cînd s-a atins o distanță-limită minimă, are loc reacția chimică de recombinare.

În prezent există numeroase metode pentru a determina natura acestor reacții; citățm doar pe cele radiochimice, care permit deocamdată obținerea rezultatelor celor mai eficiente.

4) Reacția de transfer de lanț și inhibare

Radicalii polimeri sînt capabili de diferite reacții cu alte molecule prezente: ale dizolvantului, ale polimerului sau ale unor substanțe special adăugate. Totalitatea acestor reacții care au ca rezultat apariția unei molecule — polimerul — și a unui nou radical poartă numele de transfer de lanț. În unele cazuri reacțiile de transfer nu influențează viteza procesului de polimerizare, alteori dimpotrivă au ca efect o frînare puternică a acestuia — cunoscută sub numele de inhibare. Lungimea medie a lanțurilor scade întotdeauna cînd are loc transferul de lanț.

Literatura de specialitate prezintă un vast material referitor la chimismul reacțiilor de acest tip, din a cărui analiză se pot trage cîteva concluzii cu privire la mijloacele de realizare a acestora. Ne vom referi la cîteva tipuri mai frecvente:

a) transferul de lanț care se datorește deplasării unui atom mobil (de obicei un atom de hidrogen);

b) transferul de lanț prin intermediul monomerului;

c) transferul de lanț prin intermediul inhibitorilor.

a) Cazul cel mai frecvent este captarea de către un radical polimer a unui atom de hidrogen mobil dintr-o moleculă saturată din punct de vedere electronic. Deși mecanismul

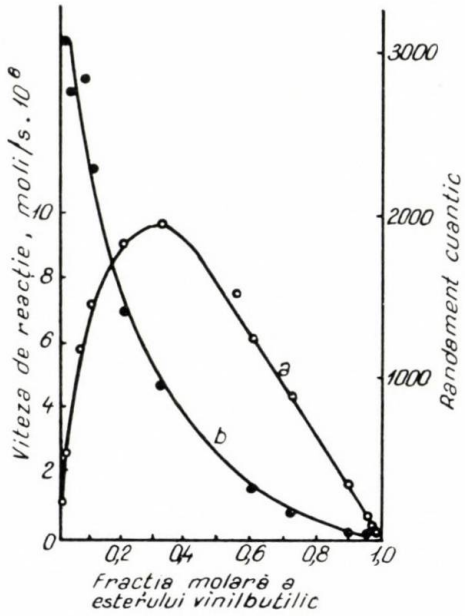
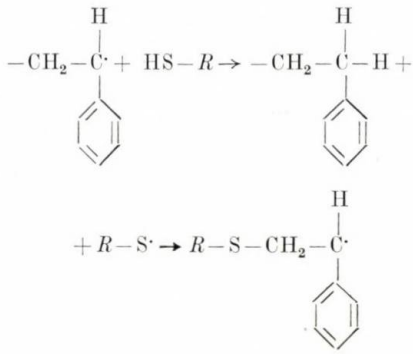


Fig. 14. Dependența vitezei de reacție *(a)* și a randamentului cuantic *(b)* a reacției esterului vinilbutilic cu CCl_4 de fracția molară a esterului vinilbutilic [7].

nu este complet lămurit se poate considera că procesul se desfășoară astfel:

$$\sim\!M^{\cdot} + HR \rightarrow$$
$$\rightarrow \sim\!MH + R^{\cdot}$$
$$R^{\cdot} + M \rightarrow RM$$

De exemplu, în cazul polistirenului:



O problemă mai dificilă este stabilirea poziției de la care se deplasează atomul mobil. Aceasta se rezolvă, de obicei, aplicînd metoda efectului cinetic izotop, bazată pe înlocuirea atomului de hidrogen prin deuteriu:

$$R^{\cdot}_1 + RH \xrightarrow{KH} R_1H + R^{\cdot}$$
$$R^{\cdot}_1 + RD \xrightarrow{KD} R_1D + R^{\cdot}$$

Efectul cinetic izotop se caracterizează prin raportul KH/KD care atinge de obicei valori cuprinse între 2 și 6. S-a dovedit că printr-o deosebită mobilitate se caracterizează atomii de hidrogen situați în poziția α față de o legătură dublă.

Transferul de lanț se poate realiza și prin deplasarea altor atomi sau grupe de atomi mobili. În acest caz ne vom referi la așa-numita reacție de telomerizare, care se realizează de obicei în prezența compușilor halogenați, de preferință tetraclorura de carbon. Reacția de telomerizare are ca efect formarea unor lanțuri care conțin un număr redus de unități elementare, avînd la cele două extremități resturile Cl și CCl_3, de tipul:

$$Cl-CH(R)-CH_2-CCl_3$$

Asemenea reacții decurg după un mecanism înlănțuit prin radicali liberi și sînt inițiate de diferite surse de radicali: acțiunea luminii, a radiațiilor ionizante etc.

În figura 14 se poate urmări dependența vitezei de reacție de compoziția reactanților pentru adiția tetraclorurii de carbon la esterul vinilbutilic sub influența luminii sau a radiațiilor [7].

b) Reacția de transfer prin intermediul monomerului are și ea o deosebită importanță pentru procesul de polimerizare, întrucît determină lungimea maximă posibilă a lanțului la temperatura de lucru dată. Cu cît viteza de inițiere este mai mică cu atît această reacție are un rol mai important.

Mecanismul transferului de lanț prin intermediul monomerului este puțin cunoscut, totuși reacția de bază valabilă pentru toți monomerii se consideră următoarea:

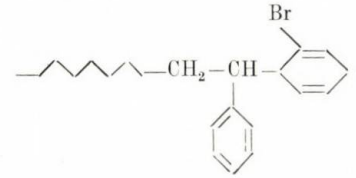
$$\sim\!CH_2-\dot{C}H(R) + CH_2=CH(R) \rightarrow$$
$$\rightarrow \sim\!CH=CH(R) + CH_3-\dot{C}H(R)$$

c) Inhibarea proceselor de polimerizare, ca și inhibarea proceselor radicalice în general, este provocată de combinații aparținînd celor mai diferite clase și se explică de obicei prin reacția de transfer între agentul luat în considerație și macroradicalul în creștere, avînd drept efect saturarea electronică a acestuia din urmă și formarea unui nou radical cu activitate extrem de redusă sau chiar lipsit de activitate. În cele ce urmează vom examina acțiunea în transferul de lanț a unor produși provenind din diferite clase de inhibitori.

Hidrocarburile policondensate de natura antracenului și clorantracenului, fenantrenului etc. sînt cunoscute ca inhibitori în procesul de polimerizare a stirenului. Prin metode spectroscopice s-a dovedit că adiția are loc în poziția 8.

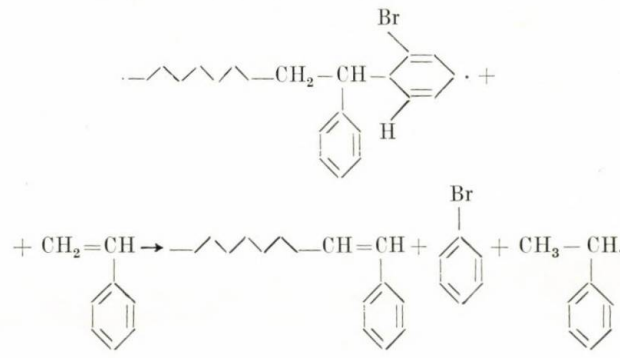
Alți inhibitori din clasa hidrocarburilor aromatice sînt benzenul și derivații săi halogenați pentru care mecanismul de reacție nu s-a elucidat pînă în prezent. Faptul că toate aceste combinații manifestă viteze de frînare apropiate a permis presupunerea că radicalul polimer reacționează cu nucleul fenilic după unul dintre mecanismele [103, 7] prezentate în continuare.

Inițial, macroradicalul în creștere reacționează cu nucleul fenilic, transferîndu-și caracterul de nesaturare electronică unui produs de forma:

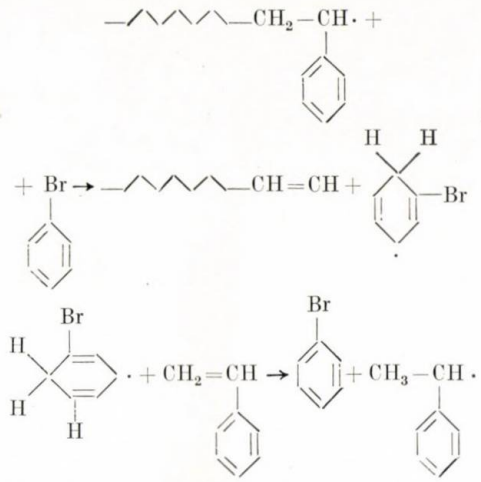


care ulterior reacționează cu o moleculă monomeră.

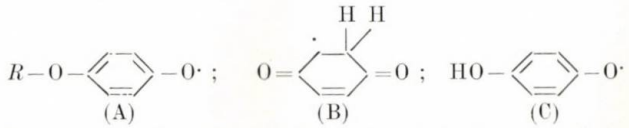
De exemplu în cazul stirenului:



sau o altă variantă:



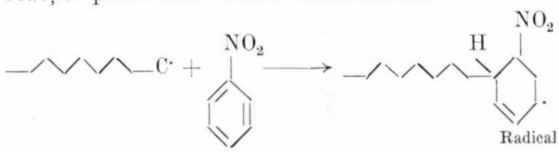
Alți inhibitori cu largă răspîndire unanim recunoscuți prin eficacitatea lor aparțin clasei chinonelor. Nici în acest caz mecanismul de inhibare nu este complet cunoscut, dar, se presupune că efectul primar al reacției unui macroradical oarecare este apariția unuia dintre următorii radicali:



(A) (B) (C)

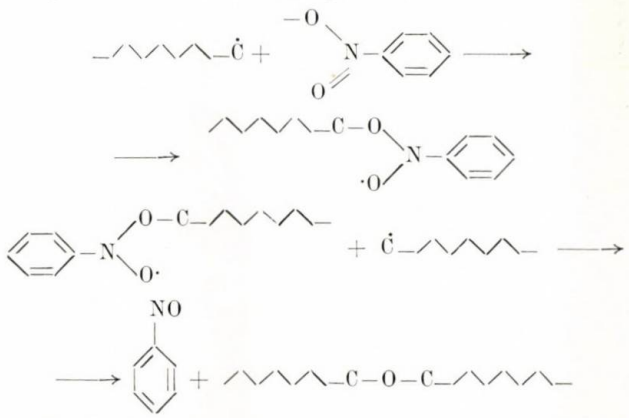
Formarea unuia sau a altuia dintre cei trei macroradicali este determinată de condiții specifice ale mediului de reacție, concentrație, temperatură, natura radicalului în creștere sau a chinonei.

Inhibitorii proveniți din clasa nitroderivaților pot acționa asupra radicalului în creștere, în funcție de condițiile de reacție printr-unul dintre mecanismele:

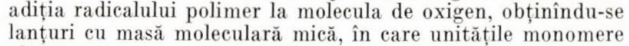


Radical inactiv

sau poate avea loc adiția la grupa nitro:

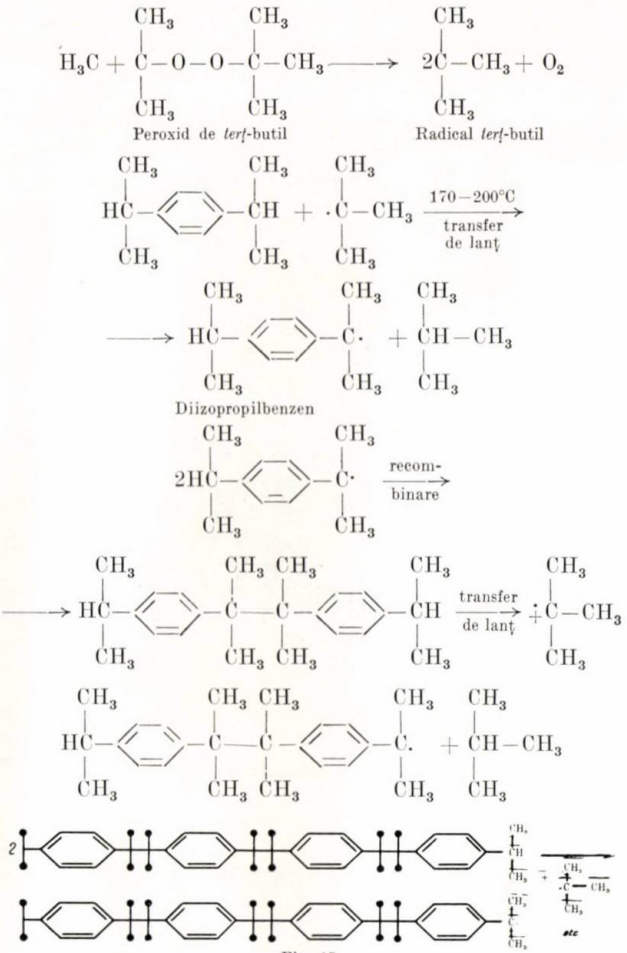


În sfîrșit, se impun și cîteva considerații cu privire la acțiunea de frînare a celui mai activ inhibitor – oxigenul. Chimismul reacției de inhibare prin acest agent se reduce la adiția radicalului polimer la molecula de oxigen, obținîndu-se lanțuri cu masă moleculară mică, în care unitățile monomere alternează cu punți peroxidice:



Acțiunea de inhibare a oxigenului depinde de condițiile concrete de lucru și, mai ales, de temperatură, fiind cunoscută capacitatea de scindare omolitică a punților peroxidice.

Un caz particular de transfer de lanț este și fenomenul de polirecombinare studiat de K o r s a k:



Peroxid de *terț*-butil — Radical *terț*-butil

Diizopropilbenzen

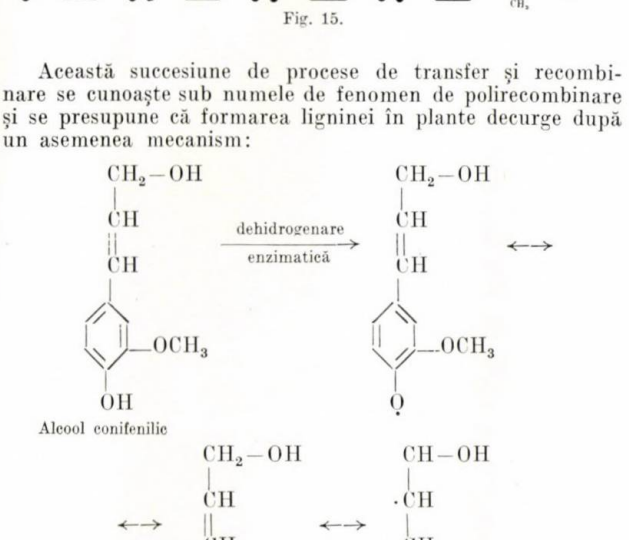


Fig. 15.

Această succesiune de procese de transfer și recombinare se cunoaște sub numele de fenomen de polirecombinare și se presupune că formarea ligninei în plante decurge după un asemenea mecanism:

Alcool conifenilic

III. Aplicații

Utilizarea materialelor plastice în diferite ramuri industriale impune în prezent exigențe din ce în ce mai mari acestor produse care trebuie să reunească o gamă tot mai largă

de proprietăţi — de la termostabilitate ridicată la proprietăţi mecanice şi dielectrice bune, să manifeste o avansată stabilitate la îngheţ, benzine, uleiuri etc. Nici unul dintre polimerii cunoscuţi în prezent nu reuneşte toate aceste calităţi; de aici ideea combinării diferitelor tipuri de produşi macromoleculari în vederea cumulării proprietăţii lor.

În prezent, eforturile în acest domeniu se concentrează în esenţă în două direcţii: prima are ca obiect problema fundamentării teoretice şi tehnologice a obţinerii polimerizatelor specifice, iar cea de-a doua urmăreşte obţinerea bloc-polimerilor şi polimerilor grefaţi [84]. Întrucît obţinerea structurilor regulate s-a realizat pînă în prezent numai prin mecanisme ionice, în cele ce urmează vom face cîteva consideraţii doar cu privire la obţinerea polimerilor bloc şi polimerilor grefaţi.

Prin polimerizarea simultană a doi monomeri diferiţi *A* şi *B* se obţin copolimerizate în care *A* şi *B* alternează (1) sau sînt statistic dezordonat repartizaţi (2):

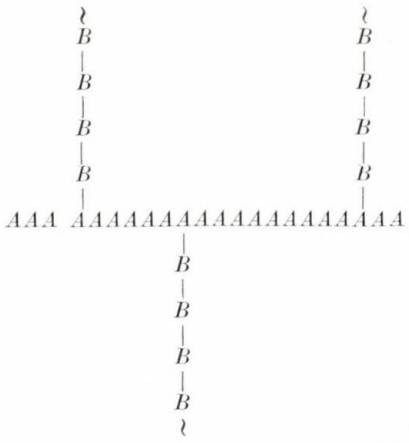
$$\sim ABABABABABABABAB\sim \qquad (1)$$

$$\sim ABBAAABABBAAAABABBB\sim \qquad (2)$$

Proprietăţile unor asemenea produse reprezintă, în oarecare măsură, valoarea medie a proprietăţilor celor doi polimeri. Atunci cînd alternează fragmente omopolimere mai lungi iau naştere aşa-numiţii polimeri bloc (3):

$$\sim AAAABBBAAAAAAABBBBAA\sim \qquad (3)$$

Cînd însă pe o catenă principală formată prin înlănţuirea unui monomer *A* se fixează ramificaţii dintr-un alt monomer *B*, iau naştere copolimerii grefaţi ale căror proprietăţi sînt determinate de raportul dintre cei doi componenţi, precum şi de lungimea lanţului grefat:



(4)

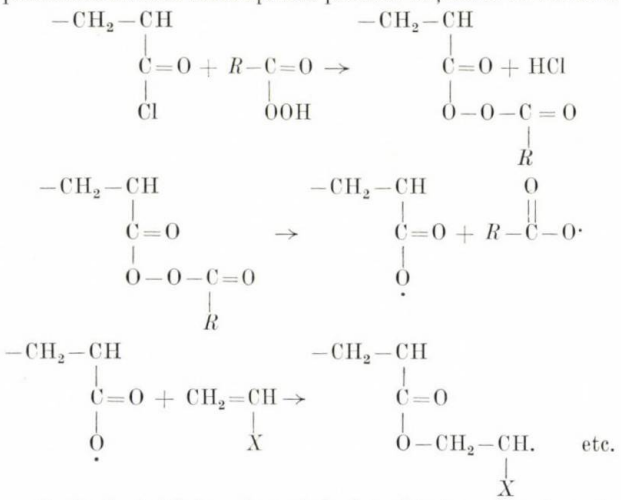
Analizînd literatura de specialitate pentru obţinerea unor asemenea produşi rezultă două categorii de metode:

1) bazate pe reacţii chimice;

2) bazate pe acţiunea unei energii — radiantă (radiaţiile ^{60}Co, raze röentgen, electroni rapizi) sau mecanică (ultrasunete, vălţuire, măcinare vibratorie etc.) — asupra diferiţilor polimeri.

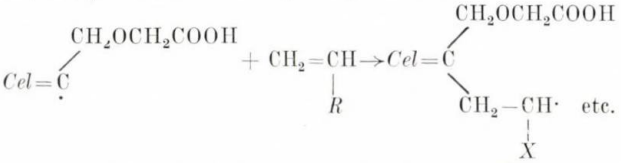
Iniţierea unor asemenea procese se realizează prin căile proprii obţinerii radicalilor prezentaţi anterior.

Metodele chimice urmăresc în principiu obţinerea unui polimer de bază polifuncţional, ale cărui grupe caracteristice să se poată scinda cu uşurinţă, printr-un mecanism înlănţuit, în radicali iniţiatori. Astfel, o parte din grupele carboxilice ale acizilor polimeri pot fi transformate în cloranhidridice, atomul de clor introdus înlocuindu-se ulterior prin funcţiuni peroxidice a căror descompunere permite obţinerea radicalilor:

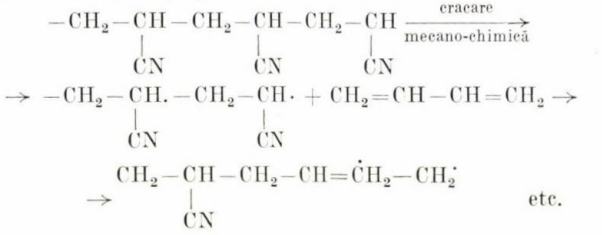


Grefările iniţiate prin metode fotochimice sau prin acţiunea unor radiaţii bogate în energie cum ar fi cele ale ^{60}Co, electroni rapizi, descărcări electrice prin scîntei sînt numeroase [39, 104—113]. Vom lua de această dată un exemplu din clasa polimerilor naturali [72].

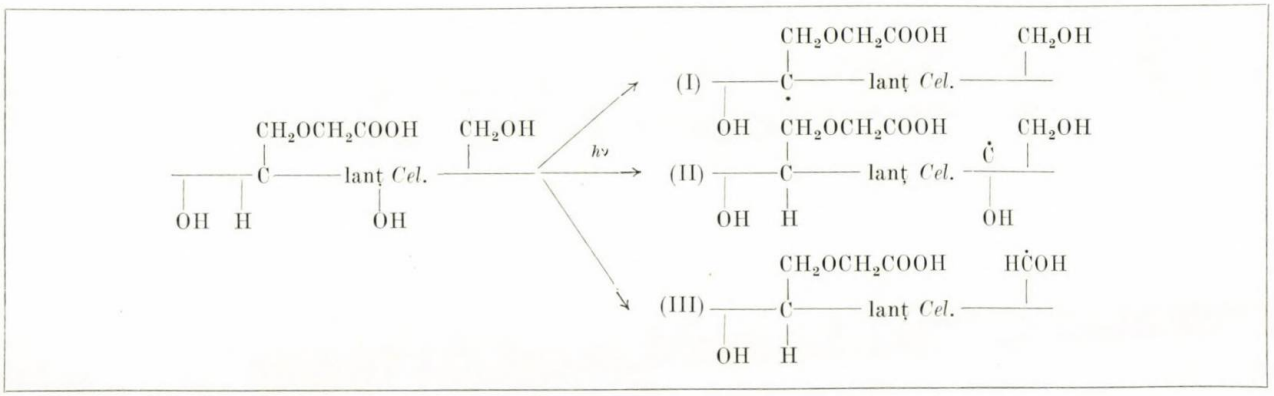
Carboximetilceluloza sub acţiunea radiaţiilor ultraviolete este capabilă să se descompună în radicali de tipul celor prezentaţi în schema 1, unul dintre macroradicalii formaţi (I, II sau III) acţionînd asupra unui monomer oarecare iniţiază polimerizarea lui pe lanţurile celulozice:



Trecînd în domeniul mecano-chimic asemenea procese, dacă ne referim la sistemul poliacrilonitril:butadienă, se pot ilustra astfel [82]:



Schema 1



Produsele obținute prin metodele expuse se caracterizează prin proprietăți noi în raport cu omopolimerii de plecare, adesea cumulîndu-le și răspunzînd în modul acesta unei game cu mult mai largi de utilizări.

Bibliografie

1. *** Sb Jizni i trudî S. V. Lebedeva ONTI Himiteoret, L. 1938.
2. Ostromîşlenski, I. I. În: J. ref. fiz. him. o. **47,** 1928, p. 1 915.
3. Taylor, H. şi Vernon, A. În: J. Amer. Chem. Soc. **52,** 1930, p. 4 708.
4. Semenov, N. N. În: Tepnîe reakţii, L, ONTI, Goshim., L. 1934.
5. Schulz, G. şi Huseman, E. În: Z. physik. Chem., **34B,** 1936, p. 127.
6. Kamenskaia, S. N. şi Medvedev, S. S. În: J. fiz. himii, **14,** 1940, p. 922.
7. Bagdasarian, H. S. Teoriia radikalnoi polimerizaţii. Izd. AN SSSR, Moskva, 1959.
8. Bamford, C. H., Barb, W. G., Jenkins, A. D. şi Onyon, P. F. The Kinetiks of vinyl Polymerisation by radical mechanisms, Butterworths Scientific Publications, London, 1958.
9. Burnett, G. M. şi Melville, H. W. În: Proc. Roy. Soc. *A*, **189,** 1947, p. 456, 481, 494.
10. Kwart, H. şi Broadbent, H. S. şi Bartlett, P. D. În: J. Amer. Chem. Soc. **72,** 1950, p. 1 060.
11. Mayo, F. R. În: J. Amer. Chem. Soc. **70,** 1948, p. 3 689.
12. Thomas, W. M. şi Pellton, J. J. În: J. Polymer. Sci. **13,** 1954, p. 70.
13. Kamenskaia, S. N. şi Medvedev, S. S. În: Jurn. fiz. himii, **14,** 1940, p. 922.
14. Brown, D. J. În: J. Amer. Chem. Soc. **62,** 1950, p. 2 657.
15. Barnett, B. şi Vaugen, W. G. În: J. phys. Chem., **51,** 1947, p. 926, 942.
16. Cass, W. G. În: J. Amer. Chem. Soc. **68,** 1946, p. 1 976.
17. Bartlett, P. D. şi Nozaski, K. În: J. Amer. Chem. Soc. **69,** 1947, p. 2 299.
18. Swain, C. G., Stockmayer, W. H. şi Clarke, J. T. În: J. Amer. Chem. Soc. **72,** 1950, p. 5 426.
19. Haber, F. şi Wiss, J. În: Naturwissenschaften, **20,** 1932, p. 948.
20. Jijie, K. şi Mahadevan, V. În: Current Sci., **32,** nr. 7, iul. 1963, p. 303–304.
21. Konar, R. şi Polit, S. R. În: Indian Chem. Soc. **38,** nr. 8, aug. 1963, p. 481–491.
22. Ulbricht, I. şi Fritsche, P. În: Faserforschung und Textiltechnik **14,** nr. 8, aug. 1963, p. 320.
23. Firsching, F. H. şi Rosen, I. În: J. Polymer Sci., **26,** 1959, p. 305–312.
24. Thomas, W. H. Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung. Advances in Polymer Science. **2,** nr. 3, mart. 1961, p. 401.
25. Bevington, J. C. Radical polymerisation. Academic Press London and New York 1961, p. 24, 26.
26. Baxendale, J. H., Evans, N. H. şi Park, G. S. În: Trans. Faraday Soc. **42,** 1946, p. 155.
27. Kolthoff, J. M., Medalia, A. I. În: J. Amer. Chem. Soc. **71,** 1949, p. 3 177.
28. Hermans, J. J. În: Pure. appl. Chem. **5,** 1961, p. 1–2.
29. Mino, G., Kaizerman, S. şi Rasmunsen, E. În: J. Polymer Sci., **38,** 134, 1959, p. 393; **39,** 135, 1959, p. 523.
30. Horner, L. şi Schwenk, E. În: Angew. Chem. **61,** 1944, p. 411.
31. Horner, L. În: J. Polymer Sci., **18,** 1955, p. 438.
32. Mayo, F. R. În: J. Amer. Chem. Soc. **75,** 1953, p. 6 133.
33. Melville, H. şi White, R. În: Proc. Soc. Dy. Col. **10,** 1949.
34. Simionescu, Cr., Feldman, D. şi Hrihorov, M. În: Revue de Chimie, Bucarest, **7,2,** 1962, p. 1293–1311.
35. Simionescu, Cr., Feldman, D. şi Oprea, S. În: J. Appl. Polymer. Sci., 1963 (sub tipar).
36. Davison, W., Pinner, S. şi Worrall, R. În: Chem. and Ind. **38,** 1957, p. 1 274.
37. Okamura, S. şi Motoyama, T. În: Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ. **21,** 1959, p. 319 e.f. Melville.
38. Seinker, A. P., Jakovleva, M. M., Kristalnîi, E. V. şi Abkin A. D. În: Dokl. AN SSSR, 124, 3, 1959, p. 632.
39. Charlesby, A. Atomie Radiation and Polymers. Pergamon Press Oxford-London, New York, Paris, 1960, trad. rusă Izd. Inostrannoi Literaturî. Moskva, 1962, p. 356–361.
40. Chapiro, A. A. În: Ind. Plast. Modern. **9,** nr. 2, febr. 1957, p. 34–41.
41. *** În: NBS Technical Neues Bulletin, **43,** 1959, p. 104–107.
42. Edelman, K. În: Faserforschung und Textiltechnik nr. 10, oct. 1953, p. 407–412.
43. Elpiner, L. E. Ultrazvuk. Fiziko-himiceskoei i biologhiceskoe deistvie Gosud. Izd. fizikomat. literaturî, Moskva 1963, p. 141–172.
44. Ceresa, R. J. Block and Graft Copolymers .London Butterworths 1962, p. 65–101.
45. Burlant, W. J. şi Hoffman, A. Block and Graft Polymers Reinhold Publishing Corporation New York, 1960, p. 143–150.
46. Kunio, G. şi Hideki, F. În: J. Polymer Sci., **1,** nr. 9, sept. 1963, p. 505–508.
47. Berwyn, B., Thomas, şi Alexander, W. J. În: J. Polymer Sci., **25,** 1957, p. 285–300.
48. Korşak, V. V. În: Analele romîno-sovietice nr. 4, 1960, p. 15–27.
49. Owenal, D. W., Hastings, S. W., şi Allen, P. E. În: J. Polymer Sci., **126,** 1958, p. 207–213.
50. Gooberman, S. şi Lamb, J. În: J. Polymer Sci. **42,** 139, 1960 p. 25.
51. Langton, N. H. şi Vaughan, P. În: Plastics, nr. 8, aug. 1958, p. 308.
52. Berlin, A. A. În: Usp. himii nr. 1, ian. 1958, p. 95–105.
53. Mostafa. M.A.K. În: J. Polymer Sci., **22,** 1956, p. 534–542.
54. Brett, H. W. U. şi Jellinek, H. H. S. În: J. Polymer Sci. **12,** 1954, p. 441–449.
55. Whitwele, J. C. şi Schwenker, K. Jr. În: Text. Res., J. **23,** 1953, p. 175–185.
56. Whitwele, J. C. şi Schwenker, K. Jr. În: Text Res. J. **23,** 1953.
57. Slonimski, G. L. şi Rezţova, E. V. În: Visokomol. soed. nr. 10, oct. 1962, p. 1 571–1 573.
58. Regel, V. R., Muinov, T. M. şi Pozdnearov, O. I. În: Fizika Tviordova Tela, **4,** nr. 9, sept. 1962, p. 2 468–2 473.
59. Goncearov, G. S., Lewin, A. N. şi Mihailov, G. D. În: Plast. massî, **6,** 1960. p. 8–10.
60. Goncearov, G. S., Lewin, A. N. şi Mihailov, G. D. În: Plast. massî. **7,** 1960, p. 15–16.
61. Edelman, K. În: J. Polymer. Sci. **29,** 1958, p. 531–539.
62. Edelman, K. şi Klement, R. În: Faserforschung und Textiltechnik, **9,** nr. 2, febr. 1958, p. 49–55.
63. Edelman, K. şi Klement, R. În: Faserforschung und Textiltechnik, **9,** nr. 7. iul. 1958, p. 253–262.
64. Edelman, K. şi Klement, R. În: Faserforschung und Textiltechnik, **9,** nr. 5, mai 1958, p. 185–189.
65. Watson, W. F., Pike, M. şi Ayrey, P. În: J. Polymer Sci. **9,** 1952, p. 229.
66. Ceresa, R. J., Augier, D. J. şi Watson, W. F. În: Trans. Inst. Rubber Ind. **35,** 1959, p. 19; Polymer 1960, p. 1.
67. Karghin, V. A. În: Him. prom. **2,** 13. 1957, p. 77.
68. Berlin, A. A. şi Janovski, D. M. În: Visokomol. soed, II, **12,** 1960, p. 1 839–1 944.
69. Berlin, A. A. în: Dokl. AN SSSR, **110** 3, 1956, p. 401.
70. Berlin, A. A. În: Jurn. fiz. himii, 1956, p. 401.
71. Baramboim, N. K. În: Mehanhimiia polimerov. Izd. Naucinotehniceskoi literaturî RSFSR. Moscova 1961.
72. Simionescu, Cr., Feldman, D. şi Vasiliu, Cl. În: Faserforschung und Textiltechnik **13,** 2, 1962, p. 70–79.
73. Berlin, A. A. şi Elţefan, B. S. În: Visokomol. soed. **I,** nr. 5, mai 1959, p. 688–697.
74. Hess, K. şi Steurer, S. ş. a. În: Kolloidzeitschrift, **98,** 1947, p. 148–290.
75. Buteaghin, P. I. În: Dokl. AN SSSR, **148,** nr. 1, ian. 1963. p. 129–131.
76. Berlin, A. A. În: Biofizica, **8,** nr. 1, ian. 1963, p. 28–33.
77. Whisler, R. şi Goatley, J. În: J. Polymer Sci. nr. 174, 1962, p. 123–125.
78. Grohn, H. H. În: Habilitationschrift, Päd. Hochschule Potsdam mart. 1955.
79. Grohn, H. În: J. Polymer Sci., **30,** 1958, p. 551–559.
80. Grohn, H. şi Augustat, S. În: J. Polymer Sci, **29,** 1958, p. 647–661.
81. Grohn, H. şi Deters, W. În: Faserforschung und Textiltechnik, **9,** nr. 12, dec. 1958, p. 526–549.
82. Grohn, H. şi Bischof, K. În: Plaste u. Kautschuk, **6,** nr. 8, aug. 1959, p. 361–364.
83. Grohn, H. şi Paudert, R. În: J. praktische Chemie, **11,** nr. 1–2, ian.-febr. 1960, p. 64–72.
84. Grohn, H. şi Bischof, K. În: Wiss. Zeitschrift der TH für Chemie Leuna Merseburg, **4,** 1961/1962, p. 131–161.
85. Grohn H., şi Bischof, K. in: Plaste u. Kautschuk **8,** nr. 6, iun. 1961, p. 311–315.
86. Grohn, H., Bischof, K. şi Heusinger, H. În: Wiss. Zeitschrift der TH für Chemie Leuna Merseburg **4,** 3/4. 1962, p. 247.
87. Grohn, H. şi Deters, W. În: Faserforschung und Textiltechnik, **13,** nr. 12, dec. 1962, p. 544–549.
88. Grohn, H. şi Deters, W. În: Faseforschung und Textiltechnik **14,** nr. 2, febr. 1962, p. 58–62.
89. Thomas, P. În: Ind. Engng. Chem. (Industr.) **32,** 1940, p. 299.
90. Bestul, A. B. şi Belcher, A. În: J. appl. Phys. **24,** 1953, p. 1 011.
91. Bestul, A. B. şi Belcher, A. În: J. appl. Phys. **25,** 1954, p. 1 064.
92. Kiyama, R. şi Kimoshita, H. În: Rew. Phys. Chem. Japan, **22,** 1952, p. 1.
93. Goodman, P. şi Bestul, A. B. În: J. Polymer Sci. **18,** 1955, p. 235.
94. Nikitin, M. P. şi Klenkova, N. I.: În: Conpendium of Research on Macromolecular compounds. Akad. of Sciences of the U.R.S.S. Moscow, 1949, p. 138.
95. Berlin, A. A. şi Penskaia, E. A. În: Dokl. AN SSSR, **110,** 1956, p. 586.
96. Berlin, A. A., Penskaia, E. A. şi Volokova, G. I. În: IUPAC macromolecular symp. Moscow, 1960.
97. Akutin, M. S. În: Trans. Plast. Industr. London, **28,** 1960, p. 216.
98. Akutin, M. S., Parlaskievici, N. I. şi Kogan, I. N. şi alţii, În: Plast. massî. **6,** 1960, 137.
99. Akutin, M. S., Parlaskievici, N. I. ş. a. Patent U.R.S.S 630097, 1959.
100. Huggins, M. În: J. Amer. Chem. Soc. **66,** 1944, p. 1 991.
101. Natta, G. În: Makromol. Chem. **16,** 1955 p. 213.
102. Beredjick, N. şi Schnerch, C. În: J. Amer. Chem. Soc. **78,** 1956, p. 2 646.
103. Mayo, F. În: J. Amer. Chem. Soc. **75,** 1953, p. 6 133.
104. Losev, I. P. şi Trostianskaia, I. B. În: Himiia sinteticeskih polimerov. GHI Moskva 1960, p. 188–192.
105. Immergut, E. H. şi Mark. H. În: Makromol. Chem. **18–19,** 1956, p. 322.
106. Chapiro, A. În: J. Polymer Sci. **34,** 127, 1959, p. 433–459.
107. Shinohara, I. şi Tomioka, K. În: J. Polymer Sci, **44,** p. 143, 1960, p. 195–211.
108. Akutin, M. S., Parlaskievici, N. I., şi Kogan, S. N. În: Plast. massî, **6,** 1960. p. 2–5.
109. Cockbain, E. G., Pendle, T. D. şi Teuner, D. T. În: J. Polymer Sci. **39,** 135, 1959, p. 419–426.
110. Jones, T. T. În: Brit. Plast. **35,** 1960, p. 525–529.
111. Ballantine, D., Glines, A., Adler, G. şi Metz, D. J, În: J. Polymer Sci. **34,** 127, 1959, p. 419–439.
112. Sakurada, L., Okada, T. şi Kimura F. În: J. Soc. Textil and Cellulose Industries Japan, **8,** 18, 1962, p. 687.
113. Bischof, K. În: Rev. Chim., **13,** nr. 4, apr. 1962, p. 205–216.
114. Gerrens, H. În: Ber. der Bunsen Gesellschaft für physikalische Chemie, **67,** nr. 8, aug. 1963, 741–753.

9f 2032/65
LEFORDIN

Paulina Ciocoiu, Amalia Dinescu, R. Dinescu, Fr. Gothard, I. Minea, R. Russu şi S. Solacolu

Sinteza şi aplicaţiile unor site moleculare

II. Sinteza unor site moleculare granulate din caolină

Sintezele de site moleculare descrise în literatura de specialitate duc, după cum se ştie [1], în primă fază la obţinerea unor substanţe microcristaline (de granulaţie 0,5—5 μ [2, 3]).

Pentru obţinerea sitelor moleculare granulate la dimensiunile necesare în procesele industriale de separare prin persorbţie în pat fix sau fluid, literatura de specialitate descrie numeroase metode de granulare cu adaosuri de lianţi în proporţie de 10—30%, în special de argile, peletizarea sau granularea prin alte metode a amestecului de liant şi sită moleculară şi calcinarea granulelor [1, 3—10]. Adaosul de liant, inactiv, micşorează capacitatea de sorbţie a produsului faţă de cea a sitei moleculare pure, proporţional cu adaosul de liant şi necesită un volum mare de operaţii în procesul de fabricare a sitelor moleculare, după obţinerea sitei moleculare propriuzise [4].

Unele procese de sinteză a sitelor moleculare cuprind însă operaţii de calcinare, înainte de formarea structurii de sită moleculară (sensibilă la temperaturi ridicate), la temperaturi suficient de ridicate pentru a asigura sinterizarea produselor intermediare, eventual microcristaline. Astfel, o metodă a obţinerii sitelor moleculare din caoline, descrisă amănunţit [8, 9], constă dintr-o operaţie de calcinare la 700°C, timp de mai multe ore, după care granulele mari de caolină, nemăcinate, îşi păstrează forma şi se prezintă ca o masă poroasă deosebit de rezistentă. În lucrarea de faţă sînt redate unele rezultate obţinute în încercările de a reproduce sintezele de site moleculare de acest tip pornind de la o caolină indigenă şi de a obţine site moleculare granulate din caolină fără adaos de liant, printr-un procedeu similar, folosind observaţia [13].

Tabela 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ ŞI MINERALOGICĂ MEDIE A CAOLINELOR DE AGHIREŞ CERCETATE, CALITATEA *1* ŞI *2*

Calitatea I	II Compoziţia chimică, % g					III Pierdere, % la 900°C	Caolină IV	Mică V	Feldspat VI	Cuarţ VII
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	CaO	Fe_2O_3					
1	54	33	1	1	0,8	10—12	78	3	3	16
2	57	30	2	1	1,5	9—11	75	3	3	19

Tabela 2

FAZELE PROCESULUI DE SINTEZĂ STUDIAT ŞI PARAMETRII ACESTOR FAZE

Nr. crt.	Denumirea fazei	Parametrii de sinteză
1	Granularea caolinei	*a* Dimensiunile granulelor *b* Macroporozitatea granulelor
2	Calcinarea granulelor	*c* Durata calcinării *d* Temperatura de calcinare
3	Tratarea alcalină	*e* Concentraţia soluţiei de NaOH *f* Durata tratării alcaline *g* Temperatura tratării alcaline
4	Schimbul de ioni	*h* Concentraţia soluţiei de $CaCl_2$ *i* Durata tratării cu soluţie de $CaCl_2$ *j* Temperatura tratării cu soluţie de $CaCl_2$ *k* Numărul operaţiilor de schimb ionic
5	Activarea sitelor moleculare	*l* Temperatura de activare *m* Durata activării

Ca materie primă s-a folosit caolina de Aghireş, de calitatea întîi şi a doua, care are compoziţia mineralogică cea mai potrivită pentru reproducerea sintezelor descrise în literatura de specialitate dintre sorturile de caolină produse în ţară. În tabela 1 sînt redate comparativ compoziţiile chimice şi mineralogice medii ale celor două calităţi de caolină cercetate, care, după cum se vede, diferă foarte puţin.

Metoda de sinteză cercetată diferă de metoda descrisă în literatura de specialitate numai prin operaţia de granulare, prin sinterizarea în faza de calcinare la 700°C, astfel încît fazele procesului şi parametrii acestuia, care determină randamentul în structură activă de sită moleculară cercetate în lucrarea de faţă, pot fi considerate cele redate în tabela 2.

În afară de aceste faze se execută în cadrul procesului şi cîteva operaţii auxiliare, menite să pregătească produsele intermediare pentru fazele următoare. Aceste operaţii se execută însă în condiţii care nu acţionează direct asupra structurii sitelor moleculare, şi deci nu pot fi incluse în lista parametrilor care trebuie studiaţi.

Variaţia numărului relativ mare de parametri influenţează într-un mod foarte complex rezultatul final al procesului de sinteză. Sitele moleculare se apreciază după capacitatea de sorbţie a apei în cazul sitelor moleculare de 4 Å şi a parafinelor normale pentru sitele moleculare de 5 Å. Numărul mare de variante posibile ale acestui proces de sinteză a fost restrîns la minimul care permite aprecierea:

— posibilităţii de a întrebuinţa ca materie primă caolina de Aghireş, calitatea *1* şi *2*;

— modului celui mai potrivit de granulare şi dimenisunilor granulelor, care permit realizarea randamentelor satisfăcătoare;

— parametrilor în fazele tratării alcaline şi de schimb de ioni, prin care se pot provoca transformările structurale dorite;

— condiţiilor optime de activare,

orientînd lucrările în primul rînd după valorile capacităţilor de sorbţie.

Iniţial, scopul lucrărilor a fost obţinerea unor site moleculare de 5 Å. Sintezele au fost duse la început pînă la formarea zeoliţilor de calciu şi din cauză că nu se aplicau alte metode sigure de identificare a structurii zeolitice decît aceea a

Tabela 3

PARAMETRII SINTEZEI UNOR SITE MOLECULARE MICROCRISTALINE DIN CAOLINĂ ŞI CAPACITATEA DE SORBŢIE REALIZATĂ

Nr. crt. I	Specificare II	Unităţi III	Valorile obţinute în cazul probelor nr. IV											
			5 036	5 105	5 065	5 096	5 100/3	6 162	6 756	5 338	5 973	7 205	7 224	7 262
1	Materia primă: caolina Aghireş	calitatea	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2
2	Cuptorul folosit pentru calcinare	—	C1	C2	C3	C2	C2	C1	C1	C2	C1	C1	C1	C1
3	Durata calcinării	*n*	4	5	4	5	4	5	4	6	4	5	5	5
4	Temperatura de calcinare	°C	700	700	700	670	700	670	670	700	947	725	725	725
5	Concentraţia iniţială a soluţiei de NaOH	%g	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7
6	Durata tratării alcaline	*n*	4	5	10	5	10	6	5	10	5	5	5	5
7	Temperatura de tratare alcalină	°C	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102
8	Raportul soluţie/silicat de tratare alcalină	—	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	6,0	7,5	7,5	7,5	7,5	7,6	7,6
9	Concentraţia soluţiei de $CaCl_2$	%g	33	33	33	33	33	36	25,5	36	36	30,6		36
10	Durata unei tratări cu soluţie de $CaCl_2$	*n*	4	4	4	4	4	5	5	5	5	5		5
11	Temperatura tratării cu soluţie de $CaCl_2$	°C	106	106	106	106	106	107	104	107	107	105		107
12	Raportul soluţie/silicat de tratare cu $CaCl_2$	—	2,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,33	1,86	2,66	2,0	1,83		2
13	Numărul tratărilor cu soluţie de $CaCl_2$	—	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		2
14	Tipul aparatului de activare	—	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	A	A	A
15	Durata activării	h	5	5	5	5	4	2	2	5	1	1	1	1
16	Temperatura de activare	°C	350	350	320	350	330	300	300	300	300	300	300	300
17	Capacitatea de sorbţie pentru H_2O a sitei moleculare 4 Å	g/100 g										17,7	17,9	15,7
18	Capacitatea de sorbţie pentru *n* C_7 a sitei moleculare 5 Å	g/100 g	4,5	9	9,2	7,3	5,5	12,1	12,2	8,7	0	5,4		5,7

selectivităţii pentru parafine normale în amestec cu alte hidrocarburi, proprietate exclusivă a sitelor moleculare cu pori de 5 Å. Din motive practice, cercetările au fost îndreptate apoi spre elaborarea procesului de sinteză a sitelor moleculare de 4 Å şi nu s-au mai transformat probele de laborator în structuri de 5 Å, deoarece s-a putut identifica structura zeolitică prin determinarea izotermelor de sorbţie şi a spectrelor de difracţie X, date care formează obiectul altor lucrări.

Capacităţile statice de sorbţie au fost determinate folosind aparatul din figura 1, similar cu cele descrise în mai multe lucrări din literatura de specialitate. Coloana, din tub de sticlă cu diametrul de 6—10 mm, se încarcă cu o cantitate de sită moleculară mojarată sub 0,2 mm, iar după activare prin încălzire timp de o oră la 300°C în curent de aer uscat şi răcire, se încarcă cu amestecul de separat (soluţie de ≈10% g apă în *n*-butanol în cazul sitelor moleculare de 4 Å şi ~ 5% g *n*-heptan în ciclohexan în cazul sitelor moleculare de 5 Å), care trece prin proba analizată cu debit constant (1—3 cm³/min), determinat de presiunea aerului comprimat manostatat, pînă cînd compoziţia lichidului trecut prin coloană devine egală cu compoziţia iniţială. Capacitatea de sorbţie se calculează apoi din cantitatea şi compoziţia probelor obţinute (se determină indicele de refracţie a probelor de cîte 1—2 cm³) şi compoziţia iniţială a amestecului. Eroarea metodei descrise (*A*, tabelele 3 şi 4) nu depăşeşte 5% raportat la capacitatea de sorbţie între 5 şi 30 g/100 g. O serie de probe au fost activate în scopul determinării capacităţii de sorbţie într-un cuptor (*C* 1) timp de o oră la 300—350°C; în felul acesta se obţin, însă, valori mai puţin reproductibile (erori pînă la 15%).

Valorile parametrilor de sinteză într-o parte a variantelor studiate sînt redate în tabelele 3 şi 4, împreună cu capacităţile de sorbţie realizate. Observaţiile făcute în cursul acestor cercetări şi discuţia rezultatelor pot fi sintetizate în cele ce urmează.

Tabela 4

PARAMETRII SINTEZEI UNOR SITE MOLECULARE GRANULATE FĂRĂ ADAOS DE LIANŢI DIN CAOLINĂ ŞI CAPACITĂŢILE DE SORBŢIE REALIZATE

Nr. crt. I	Specificare II	Unităţi III	Valorile obţinute în cazul probelor nr. IV											
			5 218	5 266	5 300/2	5 326/4	5 327/3	5 395/3	7 233	7 237	7 227	7 278	7 280	7 281
1	Materia primă, caolina Aghireş	calitatea	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2
2	Varianta de granulare, nr.	—	1	1	1	1	1	1	2	2	1	2	2	2
3	Diametrul granulelor	mm	2*	1,5*	1,5*	1,5	1,5	1,5	1—2,5	1—2,5	1,5	1—2,5	1—2,5	1—2,5
4	Cuptorul de calcinare	—	C2	C1	C2	C2	C2	C2	C1	C1	C1	C1	C1	C1
5	Durata calcinării	*n*	4	6	6	6	6	6	5	5	5	5	5	5
6	Temperatura de calcinare	°C	700	700	700	700	700	700	725	685	700	725	725	725
7	Concentraţia soluţiei de NaOH	%g	9,7	12,6	22,5	9,8	9,8	6,8	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7
8	Durata tratării alcaline	*n*	6	20	10	10	10	10	5	5	5	10	10	10
9	Tipul fierbătorului folosit la tratare	—	1**	1**	1**	1**	1**	1**	2	2	2	2	2	2
10	Temperatura tratării alcaline	°C	102	103	105	102	102	101	102	102	102	102	102	102
11	Raportul soluţie/silicat la tratare alcalină	—	7,5	5,8	3,3	7,5	7,5	10,7	3,8	4,7	1,7	7,6	7,6	7,6
12	Concentraţia soluţiei de $CaCl_2$	%g	33	21,1	21,1	5,8	36	36			30,6			
13	Durata unei tratări cu soluţie de $CaCl_2$	*n*	5	5	5	5	5	5			5			
14	Tipul fierbătorului folosit	—	1**	1**	1**	1**	1**	1**			2			
15	Temperatura tratării cu soluţie de $CaCl_2$	°C	106	104	104	103	107	107			105			
16	Raportul soluţie/silicat la tratare cu $CaCl_2$	—	1,3	2,2	2,4	3,1	2,7	2,7			2,5			
17	Numărul tratărilor cu soluţie de $CaCl_2$	—	2	2	3	4	3	3			2			
18	Tipul aparatului de activare	—	C1	C1	C1	C1	C1	C1	A	A	A	A	A	A
19	Durata activării	h	5	5	5	5	5	3	1	1	1	1	1	1
20	Temperatura de activare	°C	350	330	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
21	Capacitatea de sorbţie pentru H_2O a sitei moleculare 4 Å	g/100 g							25,9	31,6	18,2	28,7		32,7
22	Capacitatea de sorbţie pentru *n*-C_7 a sitei moleculare 5 Å	g/100 g	0,43	1,9	0,91	4,1	7,3	2,8			2,8			

* Peleţi cu lungimea de 2—5 ori mai mare decît diametrul.

** Aparatul folosit la sinteza sitelor moleculare microcristaline, dar cu agitatorul oprit.

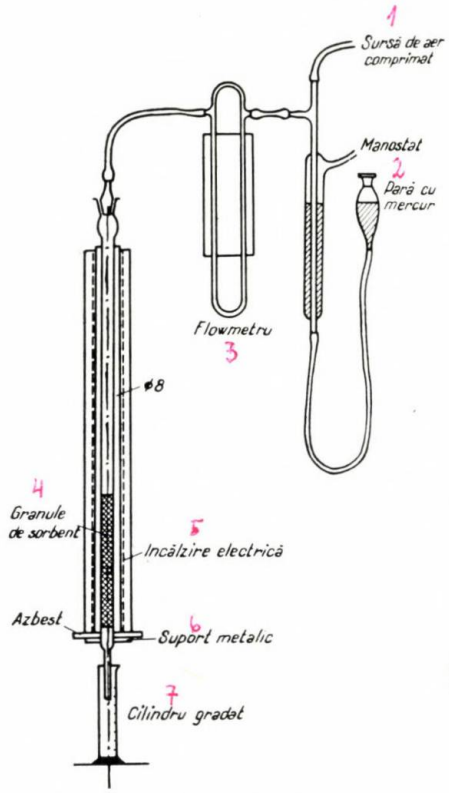


Fig. 1. Aparat pentru determinarea capacității statice de sorbție.

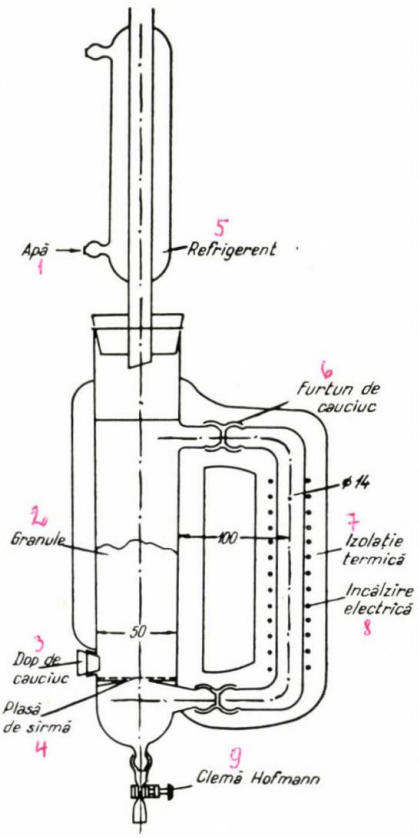


Fig. 2. Aparat de laborator pentru tratarea granulelor de caolină calcinată cu soluții (NaOH sau $CaCl_2$).

1. În ceea ce privește materia primă, nu se constată diferențe sensibile între cele două calități de caolină studiate, din ambele pot fi obținute capacități de sorbție mari (25—32 g H_2O/100 g).

2. S-au experimentat în special două metode de granulare:

a) Măcinarea turtelor de caolină în moară cu discuri la o granulație de sub 0,1 mm, malaxarea pulberii uscate la 120°C cu $\sim$ 30% adaos de apă, extruderea pastei umede la dimensiunile dorite cu ajutorul unei prese hidraulice, uscarea materialului și măcinarea lui în aceeași moară cu discuri și, în final, sortarea materialului, alegînd granulele cu dimensiuni de lungime $\simeq$ diametrul.

b) Măcinarea turtelor de caolină uscate în moara cu discuri direct la dimensiunea dorită, sortarea, alegînd această dimensiune sau mai multe granulații simultan.

În ambele cazuri, materialul mărunt care apare în varianta *a* în proporție de 60—65%, iar *b* de 70—80% se reîntoarce în proces la faza de formare a pastei, respectiv a turtelor pentru măcinare. Se constată că umiditatea optimă a caolinei pentru extrudere este de aproximativ 30%, la care peleții extruși își păstrează bine forma pînă la uscare, și formarea lor nu necesită presiuni excesive, care pot duce la texturi prea compacte. Granularea la lungimi aproximativ egale cu diametrul peleților este necesară pentru asigurarea unei suprafețe de contact cu soluțiile cu care sînt tratate granulele, fiind optimă în felul acesta din motive geometrice cunoscute. Măcinarea peleților trebuie făcută înainte de calcinare, deoarece rezistența mecanică mare a peleților după calcinare duce la obținerea unor randamente mai mici în granulația dorită la o singură măcinare, la consum de energie ridicat la măcinare și pierderea materialului mărunt, care nu mai poate fi din nou peletizat.

Dimensiunea optimă a granulelor este determinată de fenomenele care au loc în operația de tratare alcalină și se vor discuta în legătură cu acea operație.

3. În faza de calcinare a granulelor pot fi păstrați parametrii de sinteză recomandați pentru obținerea sitelor moleculare microcristaline din caolină, avînd în vedere că aici are loc o transformare a microstructurii silicatului într-o stare mai stabilă la temperatură ridicată, ceea ce nu depinde de macrostructura lui. În toate cazurile se obține același rezultat la calcinarea cu o durată de cinci ore la 670—700°C, depășirea temperaturii de 750°C ducînd, însă, atît în cazul sitelor moleculare microcristaline cît și în cazul granulelor de caolină, la randamente micșorate în structură de sită moleculară, după terminarea sintezei. Calcinările au fost făcute în parte într-un cuptor electric de laborator (*C*1), în parte într-un cuptor electric cu volum de 100 l, cu bare de silită, tip KYLS (*C*2), ambele avînd temperatura reglată în interval de $\pm$ 20°C.

4. În faza de tratare alcalină se recomandă folosirea soluțiilor de NaOH de 9—10%, ca și în cazul sitelor moleculare microcristaline, și prelungirea (dublarea) timpului de tratare, pentru realizarea unor randamente mari în structură activă. Folosirea unor soluții mai diluate determină prelungirea duratei de tratare peste 30 de ore, fără a se realiza randamente maxime, iar concentrații mai mari de 16% duc la dezagregarea unei părți din granule și la obținerea unor produse tratate cu aspect de conglomerat. Agitarea granulelor în timpul tratării este, de asemenea, contraindicată, deoarece în felul acesta ele se macină, și de aceea această operație, ca și tratarea cu soluții, a fost făcută în parte într-un fierbător fără agitator (*F*1), în parte într-un fierbător cu recircularea soluțiilor pirntr-un sistem de pompă Cottrell (fig. 2), în care nu se constată o influență sensibilă a vitezelor de recirculare asupra capacității de sorbție peste valoarea de 3—5 l/l.h a vitezei volumare.

În ceea ce privește raportul dintre cantitatea de soluție folosită la tratarea alcalină și cantitatea de silicat tratată, s-a constatat că acest raport poate scădea pînă la valoarea la care consumarea unei părți din ionii de sodiu de către silicat nu duce la micșorarea concentrației NaOH în soluție sub 8% g.

Nu s-au putut obține prin această metodă granule cu diametru mai mare de 2 mm cu capacitate de sorbție maximă. În timpul necesar realizării structurii de sită moleculară în interiorul granulelor $>$2 mm, hidratul de sodiu determină transformarea silicatului din exteriorul granulelor în alte structuri chiar și în cazul folosirii unor soluții mai diluate, care nu mai permit obținerea unor randamente mari de zeolit activ. După tratarea alcalină, sitele moleculare, a căror structură se formează în această operație, se spală cu apă pînă la $pH = 9—9{,}5$ al soluției de spălare.

5. Ca și în metoda descrisă în literatura de specialitate pentru sinteza sitelor moleculare microcristaline din caolină, schimbul de ioni de sodiu cu ioni de calciu a fost efectuat în mai multe etape. Se constată că, în cazul în care se folosesc soluții de $CaCl_2$ cu concentrație mai mică de 20%, nu se pot obține capacitățile maxime de sorbție pentru parafinele normale nici după repetarea de peste patru ori a operației de schimb de ioni cu soluții proaspete de $CaCl_2$, iar peste concentrația de 25%, în cazul sitelor moleculare microcristaline, și peste 30%, în cazul celor granulate, nu se mai constată o influență a creșterii concentrației $CaCl_2$ din soluție asupra capacității de sorbție. Capacitatea de sorbție a sitelor moleculare de 5 Å rămîne practic constantă după repetarea de două ori a schimbului de ioni cu soluții de $CaCl_2$ de peste 33%. În tabelele 3 și 4 sînt redate rezultatele obținute în cîteva lucrări de sinteză a sitelor moleculare cu pori de 5 Å după ultima tratare cu soluția de $CaCl_2$. Evoluția capacității de sorbție a parafinelor normale în funcție de numărul tratărilor

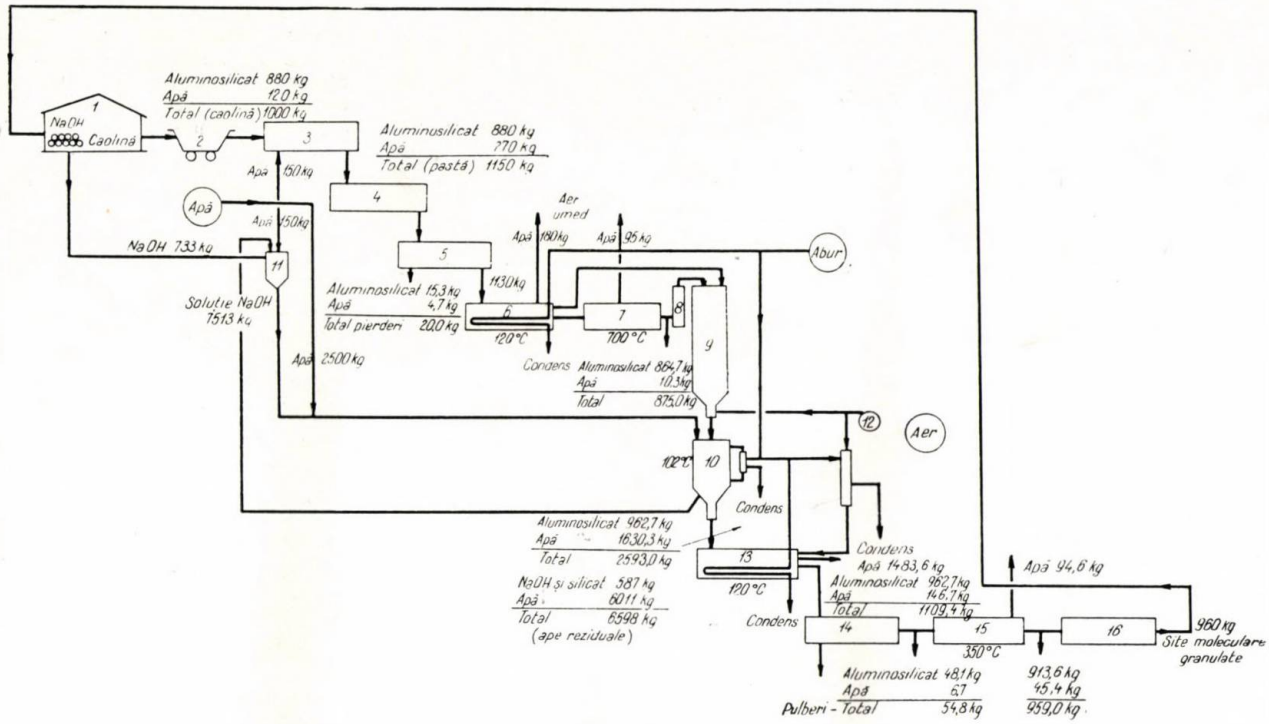


Fig. 3. Schema de fabricație a sitelor moleculare 4 Å granulate din caolină:
1 — depozit; *2* — vagonet; *3* — bazin; *4* — malaxor; *5* — extruder granulator; *6* — uscător-tunel; *7* — cuptor; *8* — elevator; *9* — siloz; *10* — fierbător; *11* — dizolvator; *12* — elevator; *13* — uscător-tunel; *14* — sortator; *15* — cuptor; *16* — ambalare.

cu $CaCl_2$ în cazul a trei exemple este redată în tabela 5. Sitele moleculare au fost spălate după fiecare tratare cu soluție de $CaCl_2$ cu apă, în vederea îndepărtării de pe suprafața granulelor a soluției care conține ioni de sodiu.

6. Se constată că, atît în cazul sitelor moleculare microcristaline cît și în cazul celor granulate fără liant, influența condițiilor de activare asupra capacităților de sorbție concordă satisfăcător cu indicațiile literaturii de specialitate. În tabelele 3 și 4 sînt redate numai capacitățile de sorbție obținute la timpul cel mai lung de activare și la temperatura maximă cercetată, iar în tabela 6 sînt redate rezultatele obținute în cîteva dintre încercările efectuate pentru cunoașterea influenței condițiilor de activare asupra capacităților de sorbție.

Capacitatea de sorbție maximă se obține la o calcinare timp de o oră la 300—350°C. Dacă se prelungește calcinarea, capacitatea de sorbție scade după 4—5 ore la valoarea stabilă vreme îndelungată și care reprezintă 60—70% din valoarea inițială, în concordanță cu cele menționate în literatura de specialitate [4, 6].

Tabela 5

REZULTATELE OBȚINUTE ÎN STUDIUL INFLUENȚEI NUMĂRULUI TRATĂRILOR CU SOLUȚII DE CLORURĂ DE CALCIU ASUPRA CAPACITĂȚII DE SORBȚIE A SITELOR MOLECULARE DE 5 Å FAȚĂ DE *n*-HEPTAN

Nr. crt.	Specificare	Unități	Valori		
I	II	III	IV		
1	Sita moleculară de 4 Å tratată (coloana din tabela 4)	—	4	5	6
2	Concentrația soluției de clorură de calciu	%g	15,8	36	36
3	Temperatura de activare	°C	300	300	300
4	Durata de activare	h	5	5	5
5	Capacitatea de sorbție statică pentru *n*-heptan după tratarea nr.:				
		1 g/100 g	1,0	0,8	1,5
		2 g/100 g	2,6	2,7	1,8
		3 g/100 g	4,0	7,3	2,8
		4 g/100 g	4,1		

Deși din rezultatele obținute se poate vedea că există sisteme de valori optime ale parametrilor de sinteză, care însă nu se pot stabili riguros din cauză că încercările făcute nu epuizează decît un număr mic dintre variantele posibile, aceste încercări permit totuși delimitarea unor domenii ale

Tabela 6

REZULTATELE OBȚINUTE ÎN STUDIUL INFLUENȚEI CONDIȚIILOR DE ACTIVARE A SITELOR MOLECULARE MICROCRISTALINE CU PORI DE 5 Å DIN CAOLINĂ ASUPRA CAPACITĂȚII DE SORBȚIE A *n*-HEPTANULUI LA O DURATĂ DE ACTIVARE DE CINCI ORE

Numărul sintezei în tabela 4	Parametri	Unități	Valori		
I	II	III	IV		
1	Temperatura de activare	°C	300	350	
	Capacitatea de sorbție	g/100 g	5,1	4,5	
2	Temperatura de activare	°C	350	290	
	Capacitatea de sorbție	g/100 g	9,0	7,5	
3	Temperatura de activare	°C	320	280	
	Capacitatea de sorbție	g/100 g	9,2	5,1	
4	Temperatura de activare	°C	280	300	350
	Capacitatea de sorbție	g/100 g	3,6	6,5	7,3

parametrilor în limitele cărora se obține practic același rezultat satisfăcător. Aceste rezultate sînt sintetizate în cazul sitelor moleculare microcristaline și ca granule fără liant din caolină în tabela 7. Sitele moleculare astfel obținute prezintă rezistență mecanică de 1—2 kg/mm² față de 0,1—0,5 în cazul sitelor moleculare fabricate în străinătate (LINDE S.U.A. și VNII-NP U.R.S.S.), au suprafețe specifice cuprinse între 500 și 700 m²/g și densitate reală de 1,9—2,1 g/cm³.

În figura 3 este redată schema tehnologică de fabricare a sitelor moleculare granulate fără adaos de liant din caolină, cu pori de 4 Å și bilanțul de materiale, ținînd seamă de faptul că o parte (80%) din soluția de NaOH cu care au fost tratate granulele de site moleculare poate fi refolosită la tratarea

Tabela 7

INTERVALUL VALORILOR RECOMANDABILE ALE PARAMETRILOR DE SINTEZĂ A SITELOR MOLECULARE MICROCRISTALINE ŞI GRANULATE FĂRĂ ADAOS DE LIANT DIN CAOLINE DE AGHIREŞ

Nr. cr. I	Parametri II	Unităţi III	Valori recomandabile pe sitele moleculare microcristaline granulate IV	
1	Granulaţia	mm	—	1–2
2	Durata de calcinare	h	4–6	4–6
3	Umiditatea pastei la extrudere	% g	—	25–35
4	Temperatura de calcinare	°C	670–725	670–725
5	Concentraţia soluţiei de NaOH	% g	9–10	9–10
6	Durata tratării alcaline	h	5–10	10
7	*p*H-ul soluţiei după spălare	—	9–9,5	9–9,5
8	Concentraţia soluţiei de $CaCl_2$	% g	25–33	30–36
9	Durata unei tratări cu $CaCl_2$	h	4	5
10	Numărul tratărilor necesare	—	2	3–4
11	Temperatura tratărilor cu soluţie	temperatura de fierbere la presiune ordinară		
12	Temperatura de activare	°C	300–330	300–330
13	Durata activării iniţiale	h	0,5–1	1
14	Timpul necesar pentru realizarea capacităţii de sorbţie stabile prin operaţia de activare	h	4–5	4–5

şarjei următoare, fără ca aceasta să ducă la creşterea concentraţiei SiO_2 şi Al_2O_3 în soluţia recirculată în proporţie nedorită.

Încercările de a reproduce procesul de sinteză a sitelor moleculare granulate fără adaos de lianţi din caolină la scară-pilot şi studiul proprietăţilor fizico-chimice şi de separare a acestor site moleculare se redau în alte lucrări.

Concluzii

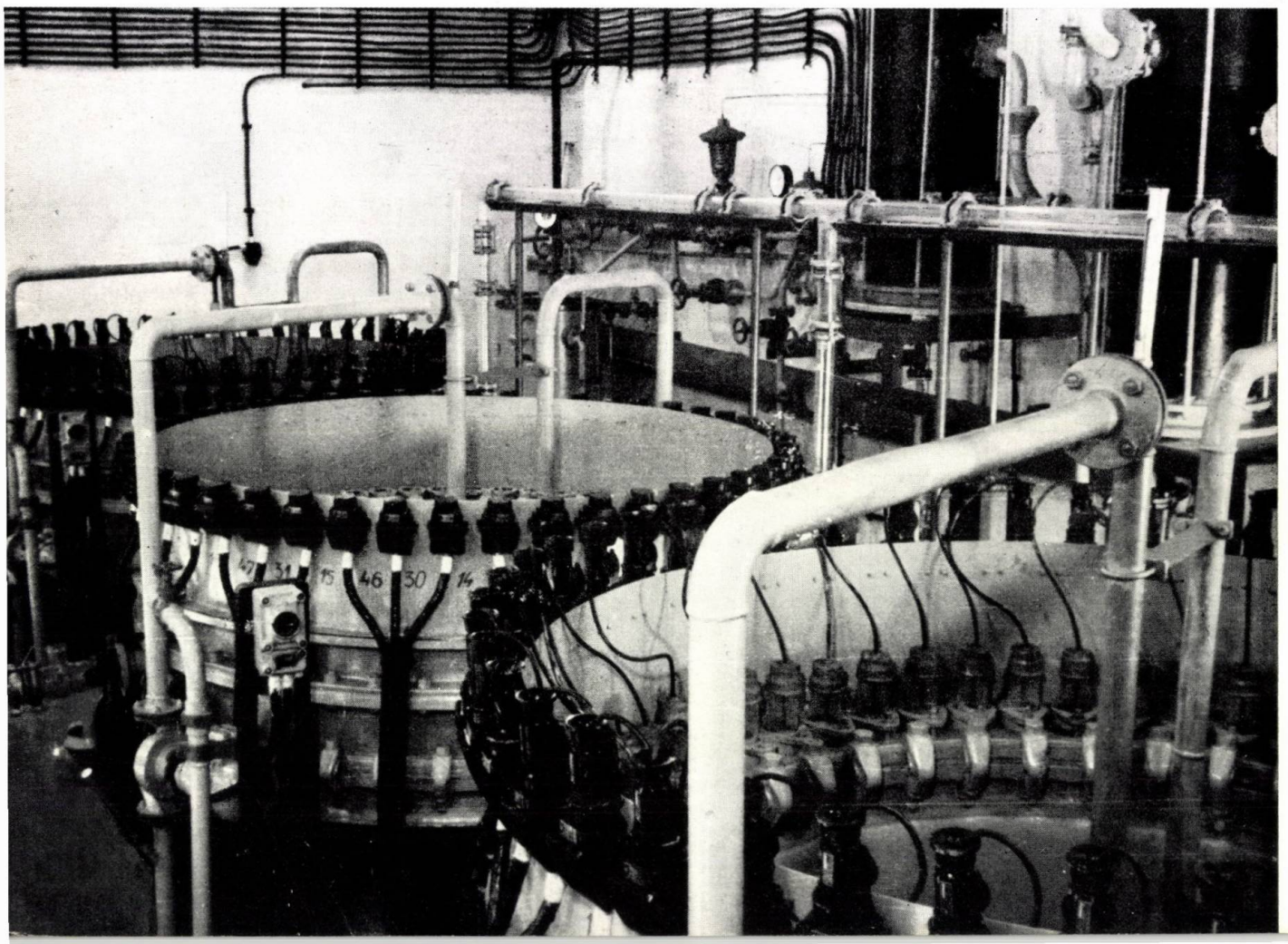
1. Rezultatul cel mai important al acestor încercări este stabilirea unor condiţii de lucru în care se pot realiza capacităţi de sorbţie ale sitelor moleculare granulate prin metoda descrisă fără adaos de liant, care se apropie foarte mult de capacitatea de persorbţie a sitelor moleculare microcristaline sintetizate conform indicaţiilor literaturii de specialitate, şi definirea unei serii de sisteme de valori ale parametrilor în care se obţin aceste randamente maxime în structurile active de site moleculare.

2. Metoda se pretează în special pentru obţinerea sitelor moleculare cu pori de 4 Å. În cazul sitelor moleculare cu pori de 5 Å obţinute prin această metodă se obţin capacităţi de sorbţie mai mici decît cele corespunzătoare transformării întregii cantităţi de silicat în structură de sită moleculară de 5 Å, probabil din cauza texturii relativ compacte a granulelor de caolină sinterizate, care îngreuiază difuziunea în faza de schimb de ioni.

Bibliografie

1. Ciocoiu, P., Gothard, Fr., Minea, I. şi Russu, R. Persorbţia. Istoricul, structura, sinteza, proprietăţile şi aplicaţiile sitelor moleculare. Lucrările Institutului PETROCHIM, 1963.
2. Lindel. Molecular Sieves Bulletin, General Information on Types 4Å and 5Å, 1961.
3. Mirski, V. şi Mitrofanov, M. G. Obţinerea zeoliţilor sintetici, site moleculare sub formă de granule microsferice stabile la frecare. În: Dokl. AN SSSR, **141,** nr. 5, mai 1961, p. 1 155.
4. Kobe, K. A. şi McKetta J. jr. «Advances in Petroleum Chemistry and Refining» IV – cap. 3. Molecular Sieves. Interscience Publ. New York, 1961.
5. Mirski, V. şi Mitrofanov, M. G. Noi adsorbanţi, site moleculare. În: Him. i tehnol. topliv i masel. **5,** nr. 10, oct. 1960, p. 16.
6. Sokolov, V. A. Metode noi de separare a hidrocarburilor uşoare. Gostoptehizdat. Moskva, 1961.
7. Nikolina, V., Neimark, I. E. şi Poitkovskaia, M. A. Site moleculare. În: Usp. himii nr. 9, sept. 1960, p. 1 888.
8. Howell, P., Acara, N. A. şi Towne, M. K., jr. Procedeu de fabricare a sitelor moleculare adsorbante. Brevet francez 1281545, 1962.
9. Kenneri, Ph. şi Maher, C. K. Procedeul de preparare a zeoliţilor sintetici cristalini. Brevet francez 1264441, 1961.
10. Rose, M., van Byke, E. şi Treiner, R. P. Procedeu pentru prepararea unei compoziţii pentru site moleculare. Brevet francez 1197052, 1960.
11. *** Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. 1960.
12. *** Argila «tip K» utilizată în lucrările de la VNII-NP din U.R.S.S., Gorki. Informaţie verbală.
13. Ciocoiu, P., Dinescu, A., Dinescu, R., Gothard, Fr., Minea, I., Russu, R. şi Solacolu, S. Brevet R.P.R. 45681, 1963.

Instalaţia de fotoclorurare de la Uzinele chimice – Turda.



A. Herz

USCAREA UNOR MATERIALE ÎN PAT FLUIDIZAT

Cunoştinţele noastre despre proprietăţile patului fluidizat sînt relativ recente. Cu toate acestea, metoda de lucru s-a răspîndit în tehnică rapid, iar întrebuinţarea procedeului se extinde tot mai mult, găsind în prezent noi şi noi aplicaţii. Puţine procedee industriale au găsit utilizare atît de multilaterală.

Prima aplicare a principiului s-a făcut de Winkler în anul 1922 pentru gazificarea cărbunilor fin granulaţi în generator. În anul 1926, procedeul a fost patentat pentru folosirea metodei la cracarea gudroanelor, uleiurilor minerale etc.; însă numai în timpul celui de-al doilea război mondial s-au recunoscut în mod general avantajele metodei pentru procesele catalitice ale industriei petrochimice şi în urma acestui fapt a început folosirea generală a procedeului de fluidizare.

Pe lîngă utilizările amintite, procedeul se aplică în prezent în cele mai diferite ramuri, ca: prăjirea piritelor, arderea varului, procese de calcinare (bicarbonat de sodiu, carbonat de calciu precipitat etc.), în procese de oxidare, reducere, clorurare şi sulfatare. S-au elaborat procese tehnologice pentru fabricarea cianamidei din carbid în pat fluidizat. Întrebuinţarea metodei în procesele catalitice organice se răspîndeşte tot mai mult şi în acelaşi timp pătrunde şi în procesele metalurgice. Există propuneri şi cercetări pentru aplicarea fluidizării la amestecarea materialelor fin granulate, unde omogenizarea bună a amestecului are importanţă mare.

Pentru uscarea materialelor, procedeul se foloseşte cu succes în multe domenii. Lucrarea noastră are drept scop studierea aplicării patului fluidizat la uscarea produselor chimice, care prin natura lor, iniţial, nu sînt fluidizabile.

Cu toate aplicaţiile lor multiple, aparatele de fluidizare sînt în mare parte destul de asemănătoare. Aparatele sînt construite dintr-un vas cilindric, înalt, care în partea de jos are o placă de distribuire pentru repartizarea fluidului şi susţinerea materialului. Multe aparate sînt combinate prin suprapunere sau aşezare paralelă. Aparatele care sînt cuplate în paralel sînt folosite în general în procesele catalitice, unde catalizatorul se recirculă. În multe cazuri s-au construit şi fluidizatoare etajate. În ultimul timp, în domeniul uscării unor cantităţi mari de material s-au construit şi aparate de formă paralelipipedică, cu plăci de distribuţie aşezate în trepte, la care, pe lîngă mişcarea de fluidizare, particulele execută şi o mişcare orizontală, în scopul evacuării lor din fluidizator.

Problema studiată de autori a fost uscarea bicromatului de sodiu dihidrat $Na_2Cr_2O_7.2H_2O$, cristalizat.

Pînă în prezent bicromatul de sodiu a fost fabricat conform STAS cu o umiditate de 5—6%, aşa cum a rezultat din procesul tehnologic după centrifugarea cristalelor.

Îmbunătăţirea permanentă a calităţii produsului impune producerea unui bicromat cu conţinut de 66,3% CrO_3, ceeace nu se poate obţine fără uscare înaintată.

De la primele încercări de laborator s-a văzut că materialul în timpul uscării se aglomerează şi formează blocuri compacte. Fenomenul s-a repetat, indiferent de metoda de uscare aplicată. S-au încercat uscarea în vid şi uscarea cu raze infraroşii. Agitarea permanentă a materialului a fost necesară în fiecare caz, pentru a evita acest inconvenient. Fenomenul se datoreşte faptului că bicromatul de sodiu este foarte solubil în apă şi lichidul care se află pe suprafeţele cristalelor este o soluţie concentrată de bicromat de sodiu, vîscos, care lipeşte cristalele între ele. În timpul uscării, microcristalele de bicromat care se precipită din fază lichidă concresc între suprafeţele cristalelor, formînd aglomerate. Din aceleaşi motive, materialul nu este fluidizabil, deoarece cristalele, fiind legate de soluţia vîscoasă, împiedică trecerea aerului, respectiv afînarea necesară a cristalelor. În afară de aceasta, bicromatul se deshidratează uşor, teoretic la 83°C, practic în cadrul încercărilor efectuate s-au constatat deshidratări pe suprafaţa cristalelor la temperaturi mult mai reduse.

Suprafeţele cristalelor de bicromat deshidratate pierd luciul, primesc o culoare gălbuie, adică pierd aspectul, ceea ce este important din punct de vedere comercial şi trebuie evitat.

Într-un pat fluidizat omogen, procesul de uscare se produce după cum urmează:

Aerul cald, nesaturat cu umiditate, trece prin strat, înconjoară complet particulele, cedează căldura sa lichidului conţinut în material sau celui aderat pe suprafaţa particulelor şi produce astfel evaporarea lui. Aerul nesaturat, cu viteză mare, antrenează umiditatea din spaţiul fluidizatorului. Deoarece particulele au o permanentă mişcare ascendentă şi descendentă, uscarea nu se face în contracurent, ci aproape uniform în întregul strat. Din cauza intensităţii procesului de uscare, aproape întreaga cantitate de căldură conţinută în aerul introdus se foloseşte pentru evaporare, şi materialul nu se încălzeşte, ceea ce reduce pericolul de deshidratare. Deshidratarea poate avea loc numai în cazul cînd se foloseşte exces mare de aer, temperatură prea ridicată sau dacă materialul staţionează în fluidizator după terminarea uscării.

Această desfăşurare a procesului are drept urmare un randament ridicat, ceea ce permite ca aparatele de uscare prin fluidizare să aibă un volum mult mai redus faţă de alte instalaţii de aceeaşi capacitate.

Aerul care trece prin strat se saturează cu vapori pînă la 90—94% din saturaţia teoretică. Simplitatea construcţiei şi a modului de funcţionare, lipsa aproape completă de părţi mobile permit aparatului o exploatare foarte sigură şi cu cheltuieli reduse.

Desfăşurarea procesului de uscare se poate observa uşor, iar punctul final al uscării se poate observa atît vizual, prin aspectul stratului fluidizat, cît şi prin urmărirea temperaturii aerului de deasupra stratului. Datorită acestor avantaje, cu toate că iniţial materialul nu se preta la fluidizare, s-a hotărît cercetarea posibilităţilor de uscare după acest principiu.

Din cele arătate reiese că cristalele aderă prea mult între ele şi aerul insuflat nu este în măsură să afîneze materialul în strat.

Pentru a diminua efectele forţelor de aderenţă şi tendinţa de aglomerare a materialului, care împiedică de la început fluidizarea, au fost necesare introducerea unei forţe ajutătoare de forfecare şi spargerea aglomeratelor. Aceasta s-a realizat prin montarea unui agitator cu palete verticale, prevăzute cu tăiş. Prin mişcarea agitatorului s-a uşurat şi trecerea aerului cald prin strat, din cauză că paletele provoacă afînarea locală a materialului şi deschid parţial şi orificiile plăcii de distribuire.

Comportarea patului fluidizat a fost analizată de mai mulţi autori şi ecuaţiile dinamicii particulelor în pat fluidizat au

fost deduse din ecuaţiile de bază ale hidrodinamicii. Astfel s-a stabilit relaţia dintre căderea de presiune şi înălţimea stratului pentru sistemul gaz/solid omogen, care se produce în stratul de iniţiere a afînării:

$$\Delta p = Zg\,(\rho_p - \rho_F)\,(1 - \varepsilon), \qquad [10]$$

în care:

Δp este pierderea de presiune N/m², (N = 1 kg/m/s²);
Z — înălţimea stratului, m;
g — gravitatea, m/s²;
ρ_p — greutatea specifică a particulelor solide, kg/m³;
ρ_F — greutatea specifică a gazului, kg/m³;
ε — caracteristica afînării $= \frac{V_L}{V} =$

$$= \frac{\text{volum între particule}}{\text{volum total}}$$

Ecuaţia pentru cazul de echilibru cînd $\rho_p \gg \rho_F$ se poate scrie:

$$\Delta p = 2g\,\rho_L\,,$$

ρ_L fiind densitatea patului la punctul de afînare, m/s.

Stratul fluidizat, chiar dacă particulele solide existente în sistem sînt relativ uniforme, nu este omogen, deoarece în pat se formează totdeauna şi bule de gaze ascendente. Pierderea de presiune în jurul lor a fost măsurată cu atenţie şi calculată pe baza legilor hidrodinamicii. Pentru un pat omogen s-a ajuns la formula:

$$\frac{\delta P}{\delta Z} = g\rho_L \qquad [10]$$

care arată că într-un strat ideal pierderea de presiune în direcţie verticală este proporţională cu concentraţia solidului.

În imediata vecinătate a bulelor, materialul este mai dens, şi ecuaţia nu mai are valabilitate.

În cazul nostru, forţele de aderenţă între cristale şi mişcarea agitatorului complică foarte mult dinamica sistemului, astfel încît formulele indicate nu mai au decît valabilitate limitată, cu atît mai mult cu cît volumul cristalelor de bicromat nu este uniform.

Urmărind realizarea cît mai grabnică a unei instalaţii de uscare adecvată, după alegerea metodei de uscare în strat fluidizat noi am încercat să stabilim în cadrul cercetărilor de laborator următoarele:

1. Condiţiile favorabile de presiune, debit şi temperatură a aerului de uscare.

2. Diametrul orificiilor şi suprafaţa liberă potrivită a plăcii de distribuire a aerului.

3. Influenţa agitării, forma şi turaţia agitatorului.

4. Influenţa înălţimii stratului de material.

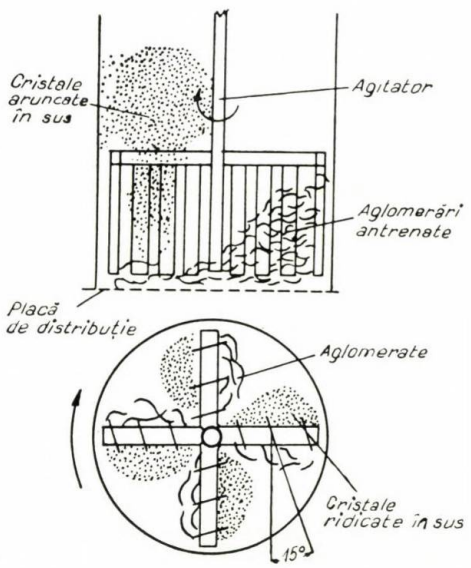


Fig. 1.

1. Presiunea şi debitul au fost stabilite prin măsurători, în cazul în care în stratul fluidizat s-a obţinut un echilibru, adică atunci cînd s-a realizat un strat în care mişcarea particulelor a fost intensă, fără a fi aruncate afară cantităţi apreciabile de cristale din fluidizator.

S-a constatat că în cazul funcţionării discontinue, temperatura aerului de insuflare de 85—90°C se poate atinge fără pericol de deshidratare a cristalelor de bicromat. În cazul fluxului continuu, cînd proporţia materialului uscat faţă de materialul umed din pat este foarte mare, deshidratarea materialului a început atunci, cînd temperatura aerului a depăşit 60°C.

Temperatura aerului deasupra stratului fluidizat creşte încet, însă se accelerează după terminarea uscării. Acest punct este destul de caracteristic pentru stabilirea punctului final al uscării, însă variază în funcţie de aparat. Această temperatură a fost de 32—36°C, măsurată în diferite aparate de laborator.

2. La încercarea agitatorului s-a constatat că de la începerea uscării sub agitare continuă şi pînă la începerea fluidizării trece un timp destul de lung. Acest interval de timp este proporţional cu umiditatea şi invers proporţional cu mărimea cristalelor. De fapt, cristalele mărunte au fost în majoritatea cazurilor şi mai umede. Într-o măsură oarecare, acest interval de timp este proporţional şi cu înălţimea stratului fluidizat.

În unele cazuri, timpul pînă la începerea fluidizării — înţelegîndu-se o fluidizare normală a întregului pat — a fost de 60—65% din timpul total.

La scurt timp după începerea agitării se observă că în urma rotirii agitatorului se produce o dislocare a stratului şi se elimină presiune deasupra clistalelor care acoperă orificiile plăcii de distribuire. Din acest motiv, din stratul de material va ţîşni o cantitate de cristale sub formă de geizer. O dată cu înaintarea procesului de uscare, aceste ţîşniri devin tot mai frecvente şi mai bogate, iar, ca urmare, stratul trece în mod treptat în stare fluidizată.

Turaţia aleasă pentru agitator în urma încercărilor a fost de 4 rot/min. Forma agitatorului reiese din figura 1.

3. În cursul încercărilor s-au schimbat mai multe plăci perforate, majorînd treptat diametrul orificiilor şi al suprafeţei libere. S-a stabilit că o placă cu orificii de diametru = 2 mm şi 20% suprafaţă liberă este corespunzătoare. Mărirea mai departe a diametrului orificiilor nu este recomandabilă, din cauza cristalelor care trec uşor prin ele în conul fluidizatorului.

4. În ceea ce priveşte înălţimea patului fluidizat, lucrînd cu înălţimi variate, s-a constatat că reuşita uscării nu depinde prea mult de acest parametru. Creşterea înălţimii stratului permite o epuizare mai bună a conţinutului caloric din aerul insuflat, dar întîrzie începutul fluidizării.

Debitul de aer necesar pentru instalaţia industrială s-a stabilit astfel:

S-a calculat aerul necesar teoretic pentru eliminarea umidităţii cuprinse în material, considerînd un randament de 92% [4].

Acest debit s-a mai mărit cu proporţia materialului care se antrenează din fluidizator şi care trebuie recirculat. Calcularea acestei cantităţi s-a încercat cu ajutorul formulei:

$$\lg Y = 4{,}9.10^{\frac{-0{,}016}{V_p}} - \frac{5{,}25\ V_p^{\,1{,}28}}{V_e}$$

unde:

Y este concentraţia particulelor la ieşirea din aparat, g/m³;
V_p — viteza de plutire a particulelor, m/s;
V^p — viteza de circulaţie a aerului, m/s.

Această formulă indicată de E. V. Donath nu a putut servi decît pentru orientare, din cauza neuniformităţii particulelor şi a dificultăţii de stabilire a vitezei de plutire.

S-a considerat apoi că pînă la circa 60% din timpul necesar elaborării şarjei nu se produce un strat fluidizat normal, în care caz s-a considerat că pentru acest interval randamentul termic va scădea la 50%.

Calculele au fost în concordanţă cu rezultatele obţinute pe baza măsurătorilor de debit cu ocazia încercărilor de laborator.

Pentru eliminarea pierderilor prin antrenare, s-au introdus un ciclon şi un scruber, unde particulele fine trecute prin

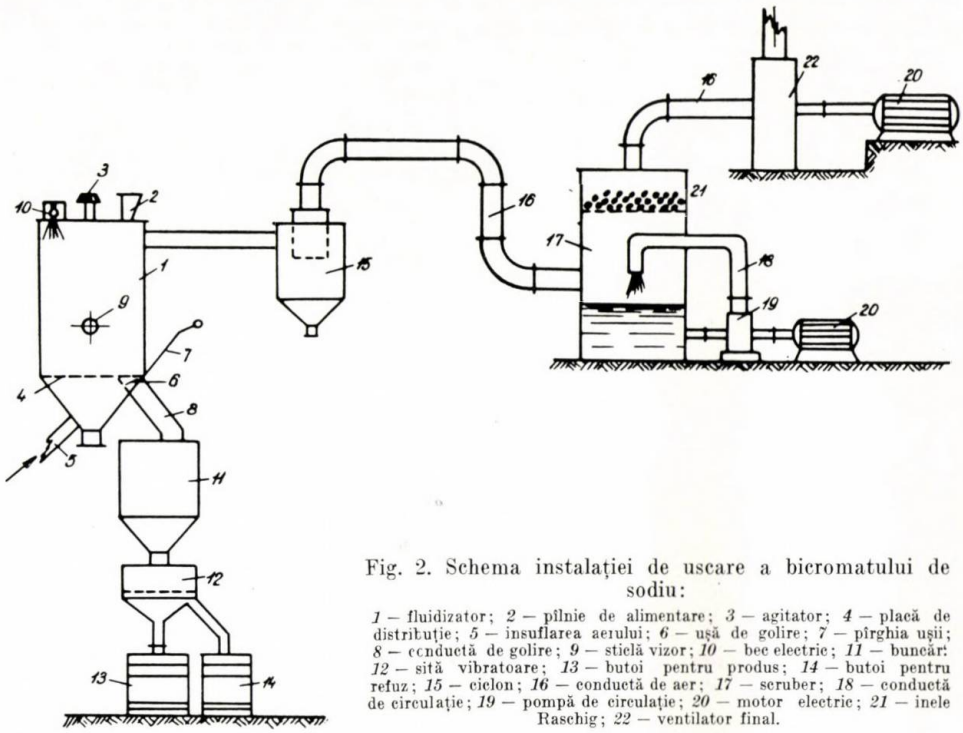


Fig. 2. Schema instalaţiei de uscare a bicromatului de sodiu:

1 — fluidizator; *2* — pîlnie de alimentare; *3* — agitator; *4* — placă de distribuţie; *5* — insuflarea aerului; *6* — uşă de golire; *7* — pîrghia uşii; *8* — conductă de golire; *9* — sticlă vizor; *10* — bec electric; *11* — buncăr; *12* — sită vibratoare; *13* — butoi pentru produs; *14* — butoi pentru refuz; *15* — ciclon; *16* — conductă de aer; *17* — scruber; *18* — conductă de circulaţie; *19* — pompă de circulaţie; *20* — motor electric; *21* — inele Raschig; *22* — ventilator final.

ciclon sînt dizolvate în jeturi de apă, care se recirculă pînă cînd primesc concentraţia potrivită.

Sistemul de captare constituind o rezistenţă prea mare, s-a completat cu un exhaustor final, pentru a putea menţine presiunea în fluidizator la presiunea atmosferică.

Dimensiunile aparatului de fluidizare şi parametrii obţinuţi la instalaţia industrială sînt următorii:

Aparatul industrial are un diametru de 1 300 mm, înălţimea de 2 400 mm. Înălţimea medie a stratului în fluidizator este de 300 mm. Placa de distribuire are orificii cu un diametru de 2 mm şi o suprafaţă liberă de 20%. Temperatura aerului de uscare la intrarea în con a fost de 95—100°C, iar debitul aerului de 1 800—2 000 m³/h.

Temperatura aerului la ieşire în timpul uscării variază. La începutul şarjei are 20—25°C, care urcă treptat la 36—38°C.

Viteza aerului de fluidizare este de 0,28—0,32 m/s. Debitul aerului de uscare este astfel reglat încît presiunea în aparat să fie aceea a atmosferei.

Umiditatea aerului uscat variază între valorile de 0,008 şi 0,02 kg apă/kg aer, iar la ieşire din aparat, 0,03—0,05 kg apă/kg aer.

Viteza de uscare este în medie de 400 kg/h.

Conform schemei, instalaţia funcţionează după cum urmează:

Fluidizatorul *1* se alimentează cu material umed prin pîlnia de alimentare *2*. Pîlnia se încarcă cu ajutorul unui electropalan. Aerul de uscare se insuflă prin tubul *5* şi se distribuie prin tabla perforată *4*. În timpul funcţionării, procesul de uscare se observă uşor prin vizorul *9*, deoarece interiorul fluidizatorului este luminat cu ajutorul unui bec electric *10*. Materialul uscat se goleşte prin uşa *6* manevrată cu pîrghia *7*, prin tubul *8* în buncherul *11*, din care materialul, prin sita vibratoare *12*, intră în butoaiele *13*, *14*, spre ambalare.

Materialul antrenat se captează în mare parte în ciclonul *15*, iar restul în scruberul *17*. În scruber circulă apă, respectiv soluţia diluată de bicromat, umectînd aerul prin trei pulverizatoare în vederea precipitării şi dizolvării cristalelor antrenate. Pentru a împiedica eliminarea în atmosferă a picăturilor, pe partea superioară a scruberului s-a prevăzut un strat de inele Raschig. În capătul sistemului s-a aşezat ventilatorul *22* pentru evacuarea aerului.

Aparatul funcţionează discontinuu, dar prin modificarea sistemului de transport şi alimentare a materialului umed se va putea trece la funcţionare continuă.

Figura 2 arată schematic instalaţia de uscare.

Pe scară de laborator s-au uscat prin fluidizare şi alte materiale foarte greu manipulabile, ca cristale de hexaclorciclohexan şi hipoclorit de calciu, cu rezultate bune.

Pentru realizarea acestei lucrări, din cadrul serviciului de cercetări au colaborat chim. E. Sabo, Fr. Istvan, P. Berlinschi, la proiectarea instalaţiei St. Petö, iar din cadrul secţiei productive ing. I. Ursescu şi Gh. Sabo.

Pe această cale aducem mulţumiri ing. V. Avram pentru ajutorul acordat în tot timpul executării.

Bibliografie

1. Bratu, E. A. Operaţii şi utilaje în industria chimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1961.
2. Kneule, F. Das Trocknen, Verlag Sauerländer Co, 1959.
3. Perry, I. H. Chemical Engineers Handbook., Mc. Graw-Hill, London, 1950.
4. Esayan, L. şi Esayan, M. Fluidizarea. Ed. tehnică, Bucureşti, 1959.
5. *** Fluid-Bed Unit. Cuts Short Circuits. În: Chem. Eng. nr. 2, febr. 1956, p. 116.
6. Pavlov, V. M. şi Şisko, I. I. Amestecarea încărcăturii de cromit în strat fluidizat, trad. IDT. În: Him. prom., nr. 11, noiemb. 1961, p. 781.
7. Donat, E. V. Cercetarea procesului de antrenare a materialelor pulverulente şi cu granulaţie fină în aparate cu strat fluidizat, trad. IDT. În: Him. prom., nr. 5, mai 1962, p. 120—135.
8. Ullman, S. Enzyklopädie der tehnischen Chemie, I, 1951.
9. Cesnokov, B. B., Slinko, M. G. şi Kernemann, V. S. Determinarea vitezei critice de fluidizare în cazul gazului sub presiune. În: Him. prom. nr. 11,, noiemb. 1961, p. 761.
10. Reuter, H. Druckverteilung um Blasen im Gas, Feststoff. Fliessbett. În: Chem. Ing. Techn. nr. 2, febr. 1963, p. 98.
11. Mersmann, A. Wann werden alle Löcher einer Siebboden-Lochplatte durchströmt? În: Chem. Ing. Techn. nr. 2, febr. 1963, p. 103.
12. Maximilia, L., Calia, P. şi Volpicalli. Sul movimente di bolle in sistemi solido — gas fluidizzati. În: La chimica e l' industria, nr. 1, ian. 1963, p. 33.
13. Esayan, L. Cîteva posibilităţi de aplicare a fluidizării în R.P.R. În: Rev. chim. **13,** nr. 11, noiemb. 1962, p. 641.

M. Paşcalău şi M. Peculea

APARAT DE REGLARE AUTOMATĂ DUPĂ UN PROGRAM DAT A DEBITULUI DE REFLUX

Rolul refluxului într-un proces de distilare este binecunoscut şi de aceea stabilirea unei valori optime a lui formează obiectul atît al studiilor teoretice cît şi al celor experimentale.

Valorile mari ale refluxului pentru procese cu extracţii cantitative mici, întîlnite la distilări speciale, necesită un aparat sensibil şi cu posibilităţi largi de reglare, atît pentru crearea refluxului cît şi pentru realizarea extracţiei. Un asemenea aparat, indicat în special pentru instalaţiile de laborator sau pilot, este cel prezentat în continuare.

Aparatul constă din două unităţi, una de reflux-extracţie, formată dintr-un grup de două supape acţionate electromagnetic şi asociate fiecare cu un refrigerent, a doua o unitate electronică, un « timer », cu mai multe canale, lucrînd independent, şi care poate acţiona o serie de supape dispuse pe una sau chiar mai multe coloane de distilare, respectiv fracţionare.

Unitatea de reflux-extracţie

Unitatea de reflux-extracţie se compune din două supape acţionate electromagnetic şi asociate fiecare cu un refrigerent. Ele sînt dispuse pe un racord Y în capul coloanei şi se izolează termic pînă la refrigerente, pentru a evita condensări parazite. În figura 1 este prezentat acest montaj.

Supapa electromagnetică, construită din oţel inoxidabil nemagnetic şi aliaje de cupru, se compune din supapa propriuzisă, refrigerent şi electromagnet. Poziţia închis corespunde la acţionarea electromagnetului. Urmărind figura 2, funcţionarea este următoarea: la poziţia închis vaporii părăsesc integral coloana, fără a a ajunge în contact cu refrigerentul; la poziţia deschis vaporii pătrund integral în refrigerent prin ştuţul de vapori, sînt condensaţi, separaţi şi reîntorşi în coloană prin canalul de condens.

Pentru mărirea eficacităţii refrigerentului acesta este construit cu un volum minim pentru vapori. La partea lui superioară este prevăzut cu un ştuţ de control, care va sta în legătură cu atmosfera sau cu o porţiune a coloanei, care să dicteze şi presiunea din refrigerent. Construcţia unităţii de reflux-extracţie în ansamblu este capsulată, respectiv perfect etanşă.

Domeniul acoperit de această unitate este cuprins de la un reflux egal cu zero, pentru ambele supape închise, la un reflux infinit, pentru ambele supape deschise. Combina-

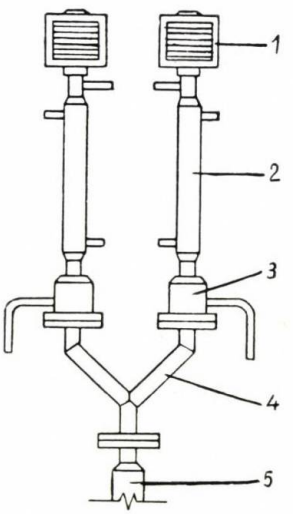


Fig. 1. Unitate de reflux-extracţie:
1 — electromagnet; *2* — refrigerent; *3* — supapă; *4* — racord *Y*; *5* — coloană.

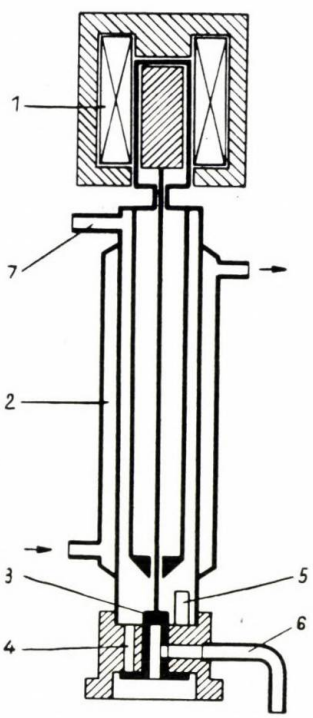


Fig. 2. Supapă electromagnetică:
1 — electromagnet; *2* — refrigerent; *3* — supapă; *4* — canal de condens; *5* — ştuţ de vapori; *6* — ştuţ de extracţie; *7* — ştuţ de control.

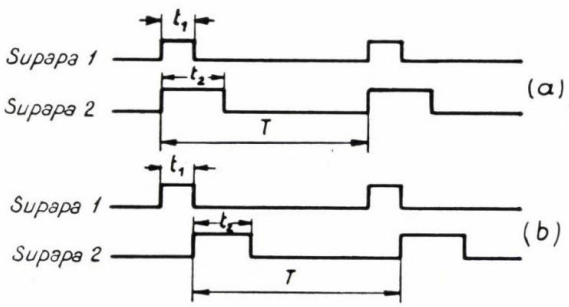


Fig. 3. Schema de programare a supapelor:
a — comutarea supapelor în fază; *b* — comutarea supapelor în antifază.

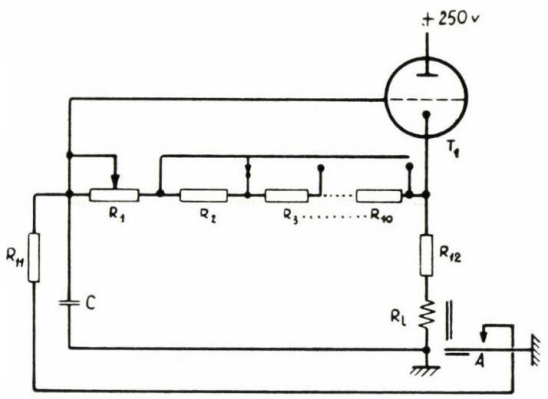


Fig. 4. Schema de principiu a releului de timp cu repetiţie.

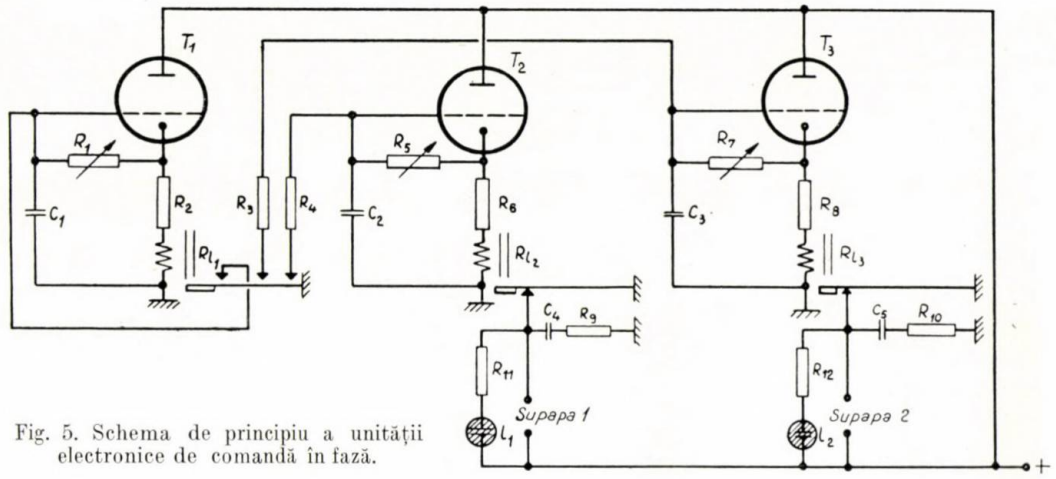


Fig. 5. Schema de principiu a unității electronice de comandă în fază.

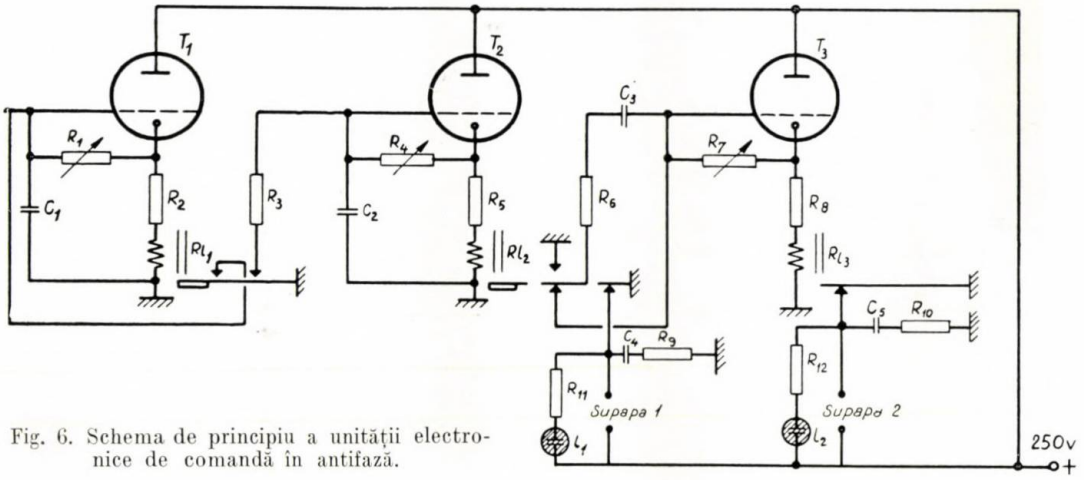


Fig. 6. Schema de principiu a unității electronice de comandă în antifază.

țiile intermediare ale timpilor de deschidere — închidere vor acoperi intervalul dintre cele două cazuri extreme.

La o pretenție mai mică în precizia dozării refluxului se poate lucra și numai cu o singură supapă electromagnetică.

Unitatea electronică (timer)

Comutarea robinetului electromagnetic cu două supape, pentru asigurarea unui reflux dorit, a fost efectuată după cele două scheme de programare arătate în figura 3. La comanda supapelor «în fază» indicată în figura 3, *a* se observă că deschiderea celor două supape se face instantaneu, pe cînd la comanda «în antifază» supapa *2* se deschide în momentul închiderii supapei *1*.

Raportul timpilor t_1 și t_2 de deschidere a supapelor ne permite să obținem un reflux $R = \frac{t_1}{t_2}$. Procesul se repetă cu o perioadă de repetiție $T \geqslant t_1 + t_2$.

Pentru realizarea comutării programate din figura 3 au fost experimentate două scheme de circuite electronice, care comandă supapele robinetelor electromagnetice.

Circuitele de bază din aceste scheme sînt relee de timp cu repetiție, care, dispuse într-un anumit aranjament, fac posibilă comanda robinetelor după un anumit program. În figura 4 este dată schema de principiu a releului de timp cu repetiție. După cum se observă, este o schemă cunoscută, avînd un contact suplimentar *A*, cu ajutorul căruia declanșarea releului Rl_1 se face periodic, avînd perioada de repetiție determinată de grupul *RC*. Pentru reglajul fin al perioadei a fost utilizat un potențiometru $R_1 = 1\ Mg$, iar pentru cel brut grupul $R_2 \ldots R_{10} = 9 \times 10\ Mg$.

În figura 5 este dată schema de principiu a unității de comandă în fază a supapelor. Montajul comportă trei etaje, care nu diferă esențial între ele decît prin numărul și poziția contactelor de la relee. Primul etaj echipat cu tubul 6 Н 6 are rolul de a stabili valoarea perioadei de repetiție *T*, iar cele două etaje echipate cu dubla triodă 6Н8 au rolul de a stabili durata impulsului de curent (t_1 și t_2) pentru acționarea electromagneților de la supape. Aceste impulsuri sînt obținute prin intermediul releelor Rl_2 și Rl_3 acționate simultan de către releul $R1_1$ prin intermediul etajelor doi și trei, cu o constantă de timp R_5C_2, respectiv R_7C_3.

Unitatea de comandă a supapelor în antifază din figura 6 este bazată pe același principiu, cu diferența că releul Rl_3 este comandat prin intermediul releului Rl_2 și etajul doi, cu o constantă de timp R_4C_2, de către releul $R1_1$.

Cu ajutorul potențiometrelor R_1, R_4 și R_7 se pot obține impulsuri cu o durată de 1—6 s și o perioadă de repetiție de 60—600 s.

Alimentarea unităților electronice și a bobinelor de magnetizare a electromagneților s-a făcut de la o sursă de curent de 250 V — 100 mA, avînd o stabilitate de 0,5% pentru fluctuații ale rețelei de 10%.

Rezultate și concluzii

Aplicat unei coloane de distilare pentru laborator, un asemenea aparat a permis realizarea unui reflux variind între 10 și 500, respectiv obținîndu-se o extracție la partea superioară între 36 și 0,13 cm³ lichid/h.

Manipularea aparatului este comodă, variația refluxului realizîndu-se prin acționarea asupra unității electronice, și este practic independentă de variația debitului apei de răcire a condensorului.

Lucrarea a fost executată în cadrul Institutului de fizică atomică — Secția Cluj

C. Ungureanu *

ANALIZA SPECTRALĂ A CARBONULUI DIN OŢELURILE SLAB ALIATE

Într-un articol precedent [1] a fost descrisă o metodă pentru dozarea pe cale spectrală a elementelor de adaos, Ni, Cr, Mn şi Si, din oţelurile slab aliate. Autorii au extins această metodă şi la analiza conţinutului de carbon din aceleaşi oţeluri.

La analiza carbonului prin metodele spectrale se ivesc unele greutăţi: spectrul carbonului este sărac în linii, iar peste acele linii care ar fi cele mai nimerite pentru analize se suprapun liniile celorlalte elemente existente în oţeluri. Singura linie care se utilizează cu succes este C III 2296, 89 Å, pentru a cărei excitare se folosesc scînteia condensată şi scînteia de înaltă frecvenţă [2, 3, 4].

Metoda de lucru

Pentru analize s-a folosit completul Zeiss, compus din spectrograful Q-24, generatorul de scîntei HFO-1, stativul pentru scînteie FS-5, microfotometrul Zeiss II şi spectroproiectorul SP-2. La iluminarea spectrografului s-a utilizat sistemul compus din trei lentile cu imagine intermediară. Distanţele dintre lentilele condensoare au fost cele corespunzătoare domeniului spectral de aproximativ 2 500 Å. De asemenea, s-au fixat umătorii parametri:

– lăţimea fantei	0,007 mm;
– diafragma camerei	1/11 ;
– diafragma intermediară	15 mm;
– diafragma din faţa fantei	S10 treapta 1.

Spectrele probelor au fost fotografiate fără atenuator în trepte.

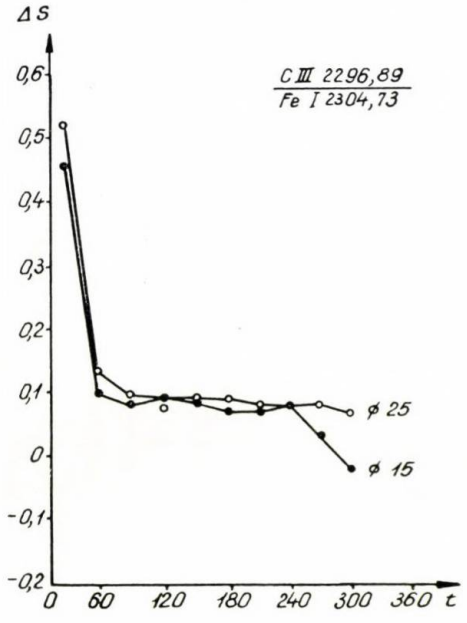


Fig. 1. Curba $\Delta S = f(t)$ pentru stabilirea timpului de prescînteiere la două epruvete cu $\varnothing = 15$ şi 25 mm.

În analize a fost folosită linia atomului de carbon dublu ionizat (C III 2296, 89 Å), pentru a cărei obţinere este nevoie de un potenţial mare de excitare. În funcţie de aceasta au fost alese următoarele condiţii pentru scînteie la generatorul HFO-1:

– regimul de lucru	sincron;
– tensiunea de alimentare	~ 220 V;
– treapta de înaltă tensiune	3 (10,7 kV);
– capacitatea	24 nF;
– inducţia	0,0 mH;
– distanţa spaţiului de analiză	2,0 mm;
– timpul de prescînteiere	80 s;
– timpul de expunere	90 şi 40 s.

Timpul de expunere a fost de 90 s pentru plăci spectrale obişnuite şi de 40 s pentru plăci hipersensibilizate. Timpul de prescînteiere a fost determinat după curba dată de relaţia $\Delta S = f(t)$, pentru două epruvete avînd aceeaşi concentraţie în carbon, iar diametrele diferite (fig. 1), precum şi pentru alte două epruvete care aveau concentraţiile la extremităţile domeniului de analiză.

Au fost utilizate plăci spectrale « Agfa » de tip « Blau extrahart ». Developarea, fixarea şi spălarea lor s-au făcut după reţeta următoare:

a) *Revelatorul* (pentru 1 l soluţie):

– metol	5 g;
– sulfit de sodiu anhidru	40 g;
– hidrochinonă	6 g;
– carbonat de sodiu anhidru	40 g;
– bromură de potasiu	2 g.

b) *Fixatorul* (pentru 1 l soluţie):

– tiosulfat de sodiu	250 g;
– sulfit de sodiu anhidru	27,5 g;
– acid acetic	17 ml.

Reactivii se dizolvă în ordinea de mai sus în 1/2–3/4 l apă distilată şi apoi se completează apă pînă la 1 l. Timpul de revelare a fost de 3 min, timpul de fixare, 7–10 min, iar durata de spălare, 10–15 min.

Etaloanele şi probele au fost prelucrate după forma şi dimensiunile arătate în figurile 2*a* şi 2*b*. Timpul necesar pentru confecţionarea unei epruvete după modelul din figura 2*a* este de 10–12 min, iar după modelul din figura 2*b*, de 5–6 min. Ca etaloane s-au luat probe analizate chimic (2–3 determinări) şi verificate prin curba de etalonare spectrală. Prelucrarea suprafeţelor epruvetelor pentru analiză s-a făcut prin polizare cu piatră, de granulaţie fină, şi curăţare cu un disc de pîslă sau postav. În analize s-au folosit contraelectrozi din cupru cu diametrul de 7–9 mm, prelucraţi după modelul din figura 2*c*.

La analiza cantitativă a carbonului din oţelurile slab aliate, folosind aparatura menţionată, se utilizează perechile de linii analitice date în tabela 1. Ca linii de referinţă se iau liniile fierului. Autorii au folosit perechile de linii notate cu numerele *1*, *2*, *3* în ultima coloană din tabelă, în ordinea reproductibilităţii rezultatelor obţinute.

Pentru construirea curbelor de etalonare s-a folosit metoda celor trei etaloane, alegînd patru-cinci epruvete a căror concentraţie în carbon să acopere domeniul 0,1–1,0% C. Curbele de etalonare au fost reprezentate după relaţia $\Delta S = f$ (log *c*),

* Institutul de fizică atomică, Secţia Cluj.

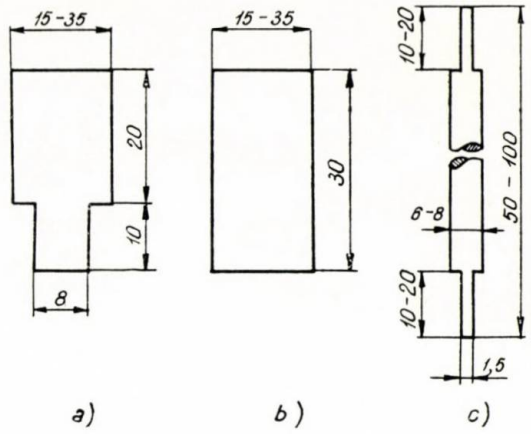


Fig. 2:

a — epruvetă sub formă de cilindru cu o prelungire pentru prindere în clema stativului de scînteie (etaloane şi probe); *b* — epruvetă sub formă de cilindru; *c* — contraelectrod din bară de cupru cilindrică cu capetele prelucrate sub formă de cilindru.

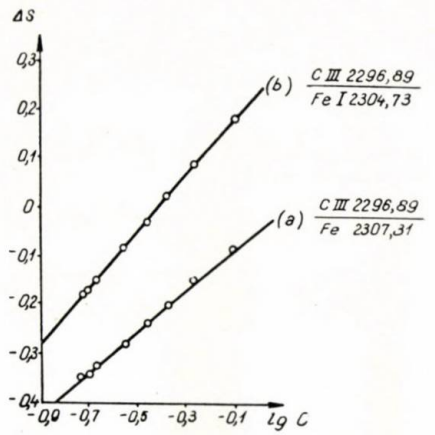


Fig. 3:

a — curba de etalonare obţinută cu plăci spectrale obişnuite; *b* — curba de etalonare obţinută cu plăci hipersensibilizate.

Tabela 1

λ pentru perechile de linii analitice, Å	Domeniul de concentraţie, %	Liniile elementelor care pot jena	Perechile de linii folosite de autor
C III 2296,89/Fe II 2327,39	0,05—4,5	Ni II 2296,55; Ni II 2297,14	—
C III 2296,89/Fe 2311,29	0,3—1,0	Ni II 2296, 55; Ni II 2297,14/Ni I 2310,96	—
C III 2296,89/Fe 2307,31	0,1—1,0	Ni II 2296,55; Ni II 2297,14/Cr 2307,21	1
C III 2296,89/Fe I 2304,73	0,1—1,0	Ni II 2296,55; Ni II 2297,14	2
C III 2296,89/Fe II 2298,23	0,2—1,5	Ni II 2296,55; Ni II 2297,14/Ni II 2298,28	3
C III 2296,89/Fe I 2279,92	0,5—4,0	Ni II 2296,55; Ni II 2297,14	—

Tabela 2

Sortul de oţel	Concentraţia carbonului, %	Concentraţia celorlalte elemente, %					
		Ni	Cr	Mn	Si	Mo	V
OSC 8	0,82	—	0,04	0,32	0,32	—	—
Arc 1	0,55	—	1,05	0,68	1,63	—	—
55 CMA	0,54	—	—	0,44	0,92	—	—
41 MoC 17	0,43	—	1,68	0,53	0,31	0,43	0,16
40 MC 11	0,36	0,16	1,10	1,14	0,75	—	—
25 MoC 11	0,28	—	1,14	0,67	0,26	0,26	—
20 MC 11	0,21	—	1,28	1,20	0,24	—	—
20 MoC 12	0,20	—	1,14	1,06	0,23	0,26	—
16 MC 10	0,19	—	1,03	1,27	0,21	—	—

Tabela 3

Proba	Concentraţia carbonului, %		Eroarea medie pătratică absolută	Eroarea medie pătratică relativă, %
	chimic	spectral		
OSC 8	0,82	0,84	0,015	1,8
20 MC 11	0,21	0,22	0,009	4,1

unde *c* este concentraţia carbonului, iar ΔS este valoarea medie a diferenţei de înnegrire (fig. 3*a* şi 3*b*). Pentru fiecare probă s-au fotografiat două spectre.

Rezultatele experimentale

La dozarea carbonului din oţelurile arătate în tabela 2 se pot utiliza curbele de etalonare reprezentate în figurile 3*a* şi 3*b*. Datorită faptului că linia C III 2296, 89 Å, este încadrată de două linii ale nichelului, Ni II 2296, 55 Å, şi Ni II 2297, 14 Å, analiza carbonului se realizează uşor numai la oţelurile care conţin impurităţi sau cel mult 0,3—0,5% Ni. Pentru oţelurile cu un conţinut de peste 0,5% Ni trebuie luate precauţii speciale, care complică analiza. În cazul carbonului, precum şi în cazul elementelor Ni, Cr, Mn şi Si [1], s-a constatat că diametrul epruvetelor poate varia între 15 şi 30 mm (fig. 2*a* şi 2*b*), precizia rezultatelor menţinîndu-se în limita fluctuaţiilor experimentale.

Plăcile spectrale « Blau extrahart » au o sensibilitate redusă în domeniul spectral în care se află linia carbonului aleasă pentru analiză. Datorită acestui fapt, timpul de expunere necesar pentru a obţine o dreaptă de etalonare sub un unghi de cel puţin 40° faţă de axa concentraţiilor (fig. 3*a*) este de 90 s. Acest timp s-a redus la 40 s prin hipersensibilizarea plăcilor spectrale. Aceasta s-a realizat prin tratarea lor cu o soluţie de 1% salicilat de sodiu în alcool, timp de 5 min. În acelaşi timp, panta dreptelor de etalonare s-a mărit cu circa 10° (fig. 3*b*). Hipersensibilitatea plăcilor spectrale se menţine timp de 10—12 zile.

Pentru a se determina precizia şi reproductibilitatea metodei s-au efectuat o serie de măsurători cu două probe, expunînd pentru fiecare cîte 30 de spectre pe aceeaşi placă fotografică. În domeniul de concentraţie cuprins între 0,1 şi 1,0%C eroarea medie pătratică relativă a metodei variază între 4,1 şi 1,8% (tabela 3).

Unei analize pentru un element dintr-o probă îi revin 8—10 min, iar rezultatele se obţin după cel mult patru ore. În cazul în care se cer analize rapide, se expun pe o placă numai spectrele a 5—10 probe, şi rezultatele se obţin după 100—130 min.

În condiţiile expuse, analiza spectrală a carbonului se poate realiza cu succes, şi datorită avantajelor pe care le prezintă [1] poate înlocui analiza chimică.

Bibliografie

1. Ungureanu, C. şi Fodor, E. În: Rev. Chim. **14**, nr. 8, aug. 1963, p. 467.
2. Kudeliа, E. S. Analiza spectrală a metalelor şi aliajelor (metode fotografice), Editura de stat pentru literatură tehnică, U.R.S.S., Kiev, 1961.
3. Oleinikov, A. P. şi Taganov, K. P. În: Zavods. labor. **15**, 1949, p. 59.
4. Bănăţeanu, I. Metode moderne de analiză în industrie, metode optice, Editura tehnică, Bucureşti, 1962.

Graţiela Stănescu, Olga Rădulescu şi Mariana Keul

Metode spectrofotometrice în infraroşu pentru analiza unor insecticide organofosforice

Ca metodă de analiză rapidă, spectroscopia în infraroşu permite soluţionarea unor probleme de analiză privind insecticidele organofosforice, fiind utilizată la verificarea stabilităţii, purităţii şi structurii unor pesticide organofosforice, precum şi la analiza reziduurilor sau eventualelor modificări ale acestor insecticide [1, 6, 11].

În ultimul timp, în literatura de specialitate a apărut o serie de lucrări privind interpretarea spectrelor acestor insecticide, o serie de autori sistematizînd rezultatele pe clase de substanţe [1]. De asemenea, trebuie menţionate studiile unor cercetători privind spectrele în infraroşu ale compuşilor organofosforici în general [2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10], care au servit la caracterizarea spectrelor insecticidelor organofosforice.

O lucrare recentă în care se studiază spectrele în infraroşu ale insecticidelor organofosforice este cea a lui C a u l l e y şi C o o k [1]. Autorii efectuează analiza principalelor benzi de absorbţie din spectrele acestor substanţe, în scopul urmăririi modificărilor chimice esenţiale care apar în timpul conservării lor şi utilizează aceste spectre la analiza reziduurilor din plante.

U p h a m [6] foloseşte spectrele de absorbţie în infraroşu pentru analiza cantitativă a malathionului, iar G u n t h e r şi B l i n n [11] dozează ethionul din reziduurile unor citrice cu ajutorul spectrelor de absorbţie în infraroşu.

Fără a avea intenţia de a face studii sau calcule teoretice, în lucrarea de faţă s-a încercat, prin analogie cu spectrele unor substanţe asemănătoare, interpretarea spectrelor în infraroşu a două insecticide organofosforice, denumite fosfotox E şi fosfotox R, cunoscute în literatura de specialitate sub denumirea de ethion şi rogor, respectiv, în scopul punerii la punct a unor metode de dozare din produsele tehnice.

Spectrele fosfotoxului E şi R şi ale principalelor impurităţi care por apărea în produsele tehnice, respectiv acidul *O,O'*-dietilditiofosforic şi *N*-metilcloracetamida au fost înregistrate în soluţii de sulfură de carbon şi cloroform, respectiv pe intervalul spectral 400—4 000 cm^{-1}.

S-a lucrat cu spectrofotometrul de infraroşu UR 10, Zeiss-Jena, utilizînd ca etaloane substanţele tehnice purificate în prealabil.

Fig. 1. Fosfotox E; soluţie 2% în CS_2; cuva 0,066 mm KBr.

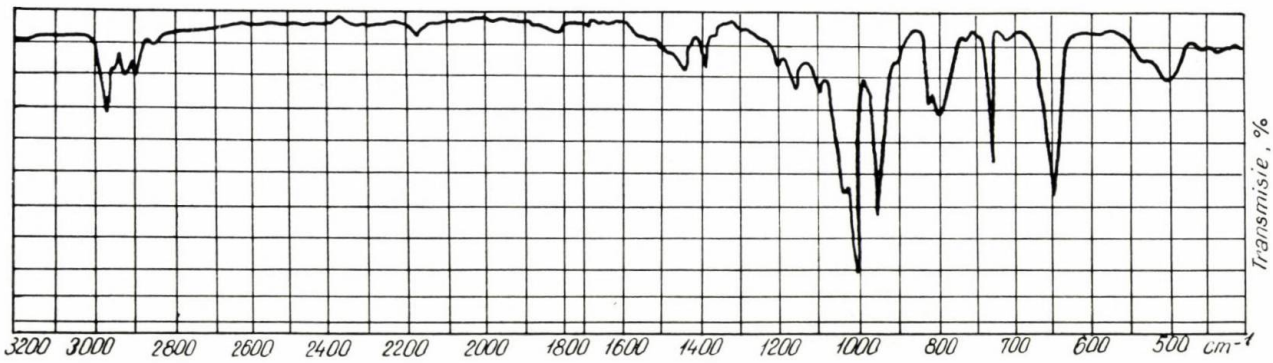
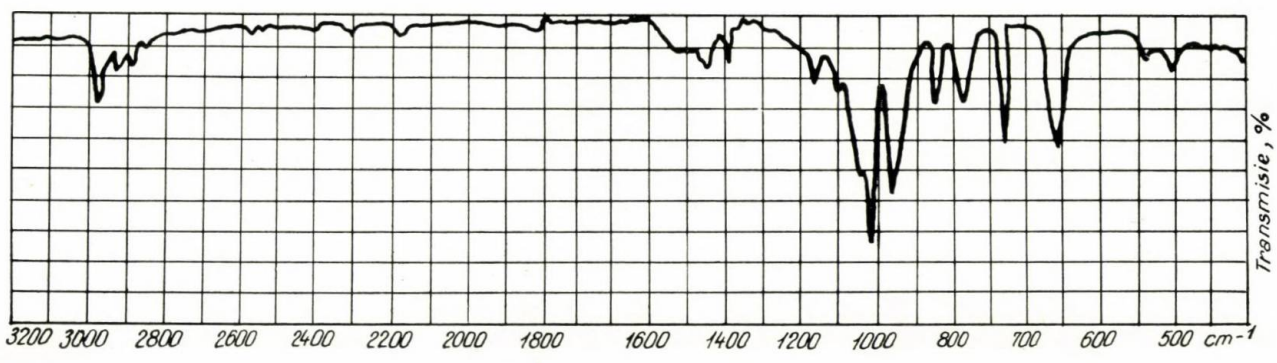


Fig. 2. Acid *O,O'*-dietilditiofosforic; soluţie 2% în CS_2; cuva 0,066 mm KBr.

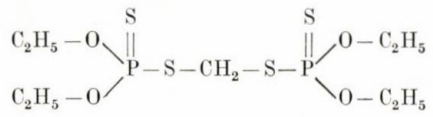


În figurile 1—4 sînt reprezentate, respectiv, spectrele fosfotoxului E, acidului *O,O'*-dietilditiofosforic, fosfotoxului R şi *N*-metilcloracetamidei.

În cele ce urmează se vor considera pe rînd cele două insecticide, încercînd interpretarea spectrelor de absorbţie în infraroşu şi expunerea principiului metodelor de analiză puse la punct în laboratorul nostru.

A. Dozarea fosfotoxului E prin metoda spectrofotometrică în infraroşu

Compusul *O,O,O',O'*-tetraetil-*S,S'*-metilenbisfosforoditioat este un insecticid organofosforic cunoscut sub denumirea comercială de ethion, fosfotox etc. şi are următoarea formulă chimică:



Considerînd că principala impuritate care poate apărea în produsul tehnic este acidul *O,O'*-dietilditiofosforic, vom încerca o analiză sumară a principalelor benzi de absorbţie din spectrele acestor două substanţe.

După cum rezultă din tabela 1, spectrele celor două substanţe sînt foarte asemănătoare, diferenţiindu-se între ele prin mici deplasări ale benzilor de absorbţie.

În general au fost identificate legăturile P—S şi P=S, P—O—C şi legăturile C—H din resturile alchilice. Astfel, benzile de la 505 şi 530—537 cm^{-1} se datoresc legăturii P—S, conform studiilor lui Mc. I v o r şi colaboratorii [8], iar vibraţiile de la 648 şi 655 cm^{-1} se atribuie legăturii P=S din moleculele celor două substanţe, conform numeroaselor indicaţii din literatura de specialitate [1, 4, 6, 9, 10, 12]. Studii interesante privind poziţia benzii P=S la diferiţi compuşi organoditiofosforici au fost efectuate de A l m a ş i şi colaboratorii [9]. Benzile din regiunea 770—845 cm^{-1} pot fi considerate

Tabela 1

Fosfotox E, cm^{-1}	Acid *O,O'*-dietilditiofosforic, cm^{-1}
505	505
530	538
648	655
715	770
795	
830	845
965	962
1 018	1 018
1 040	1 040
1 095	1 100
1 160	1 160
1 210	1 210
1 290	1 290
1 390	1 390
1 445	1 445
2 855	2 850
2 890	2 890
2 915	2 915
2 925	2 925
2 955	2 955
2 970	2 970

ca legături P=S prin analogie cu aceleaşi benzi din spectrele unor produşi similari [1, 8].

La 960—965 cm^{-1} apar vibraţiile datorite legăturilor P—O [2] sau P—O—C [1, 11], iar benzile din regiunea 1 018—1 040 cm^{-1}, precum şi banda de la 1 160 cm^{-1} se datoresc, de asemenea, legăturilor P—O—C din moleculă [1, 6, 11, 12].

Vibraţiile caracterizînd legăturile C—H alifatic din resturile alchilice sînt puse în evidenţă prin prezenţa benzilor de la 1 390 şi 1 445 cm^{-1}, datorite legăturilor C—H de deformare, şi de la 2 850, 2 890, 2 925, 2 955 şi 2 970 cm^{-1}, datorite frecvenţelor C—H de întindere.

Cu privire la determinarea cantitativă a fosfotoxului E (ethion), în literatura de specialitate sînt descrise cîteva

Fig. 3. Fosfotox R; soluţie 10% în $CHCl_3$; cuva 0,096 mm KBr.

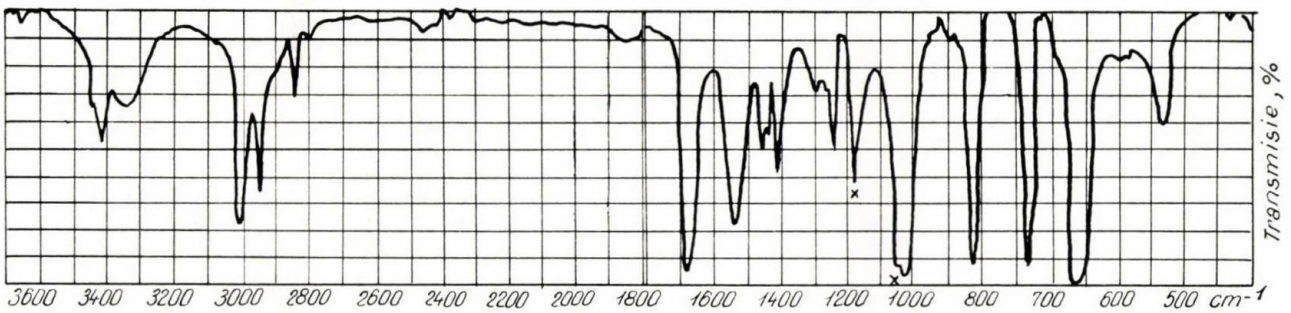


Fig. 4. *N*-metilcloracetamida; soluţie 10% în $CHCl_3$; cuva 0,096 KBr.

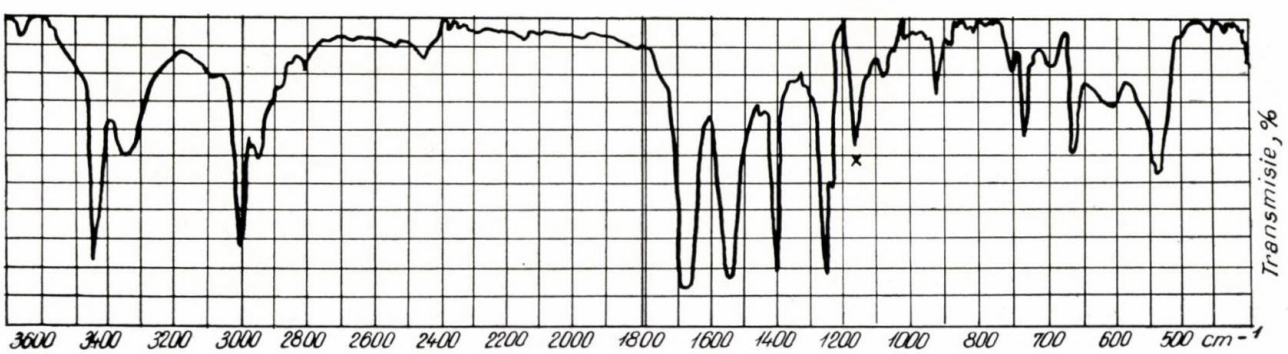


Tabela 2

Substanță	Coeficienți de extincție, ε	
	648 cm^{-1}	655 cm^{-1}
Fosfotox E	18,34	12,25
Acid *O,O'*-dietilditiofosforic	9,84	15,36

Tabela 3

Nr. crt.	Probă	Fosfotox E, g%		Diferență	Eroare, %
		introdus	găsit		
1	Amestec *A*	82,76	83,83	+1,07	+1,29
2	Amestec *B*	91,14	89,03	−2,11	−2,31
3	Amestec *C*	30,34	31,99	+1,65	+5,43
4	Amestec *D*	81,77	84,00	+2,23	+2,72
5	Amestec *E*	18,02	17,50	−0,52	−2,89

metode analitice — colorimetrice și enzimatice —, care sînt nespecifice și greoaie, ducînd la rezultate eronate.

Metoda spectrofotometrică în infraroșu descrisă de G u n t h e r și colaboratorii [11] se referă la dozarea cantităților mici de fosfotox E din reziduurile unor plante și folosește ca benzi analitice vibrațiile intense de la 960 și 1 020 cm^{-1}, caracteristice legăturilor P—O—C.

Deoarece fosfotoxul tehnic preparat în laborator conține, alături de produsul principal, *O,O,O',O'*-tetraetil-*S,S'*-metilenbisfosforoditioat și o cantitate de impurități din care majoritatea o formează acidul *O,O,O',O'*-dietilditiofosforic rămas nereacționat, ale căror benzi de P—O—C apar la aceleași lungimi de undă cu cele din fosfotox E, metoda de dozare descrisă în literatura de specialitate era necorespunzătoare.

În scopul dozării conținutului în fosfotox E în prezența acidului *O,O'*-dietilditiofosforic, în laboratorul nostru s-a pus la punct o nouă metodă spectrofotometrică în infraroșu, la baza căreia stă măsurarea absorbției benzii P=S, de la 648 cm^{-1}. Diferența de lungimi de undă ale benzilor P=S din fosfotox E (648 cm^{-1}) și acid *O,O'*-dietilditiofosforic (655 cm^{-1}) este suficientă pentru ca, folosind coeficienții de extincție caracteristici celor două substanțe la lungimile de undă respective și rezolvînd sistemul de ecuații, să se poată determina concentrația în fosfotox E și acid *O,O'*-dietilditiofosforic.

Coeficienții de extincție procentuali care au servit la stabilirea concentrațiilor celor două substanțe sînt redați în tabela 2.

Cu ajutorul acestor coeficienți, măsurîndu-se valorile extincțiilor la lungimile de undă respective, s-a stabilit sistemul de ecuații

$$\begin{aligned} E_{648} &= l\ (18{,}34\ A + 9{,}84\ B); \\ E_{655} &= l\ (12{,}25\ A + 15{,}36\ B); \end{aligned} \qquad (1)$$

în care:

E este extincția;
l — grosimea cuvei, cm;
A — concentrația în g fosfotox E;
B — concentrația în g acid *O,O'*-dietilditiofosforic.

Metoda a fost verificată pe o serie de amestecuri sintetice de probe pure cu conținut cunoscut în fosfotox E și acid *O,O'*-dietilditiofosforic. În tabela 3 sînt redate rezultatele obținute la analiza acestor amestecuri.

Modul de lucru

În baloane cotate de 10 ml cu dop rodat se cîntăresc circa 0,2 ml soluție care conține fosfotox E. Se aduce la semn cu sulfură de carbon p.a. După agitare, soluția se introduce în cuva de 0,066 mm KBr și se înregistrează intervalul 600—700 cm^{-1}. Valorile extincțiilor măsurate la 648 și 655 cm^{-1} se introduc în ecuațiile (1), a căror rezolvare duce la găsirea concentrației în A și B, respectiv fosfotox E și acid *O,O'*-dietilditiofosforic, prezente în 0,2 ml probă analizată.

Concentrația procentuală în fosfotox E și acid *O,O'*-dietilditiofosforic se calculează după formula:

$$A\% = \frac{A \times 100}{g}, \qquad (2)$$

$$B\% = \frac{B \times 100}{g}, \qquad (3)$$

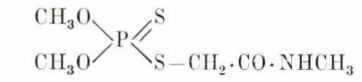
în care:

A este concentrația fosfotoxului E, g;
B — concentrația acidului *O,O'*-dietilditiofosforic, g;
g — greutatea a 0,2 ml probă, g.

Cu ajutorul metodei spectrofotometrice în infraroșu descrise au fost analizate diferite șarje de fosfotox *E* preparate în laborator. Rezultatele obținute sînt valabile în ipoteza că aceste șarje sînt amestecuri de fosfotox E și acid *O,O'*-dietilditiofosforic, sau în cazul cînd absorbțiile și coeficienții de extincție ai altor impurități eventuale sînt asimilate cu cei din acidul *O,O'*-dietilditiofosforic.

B. Determinarea fosfotoxului R prin metoda spectrofotometrică în infraroșu

Prin fosfotox R, cunoscut în literatura de specialitate sub denumirea comercială de rogor, daphene, phosthion, se înțelege compusul *O,O'*-dimetil-S(*N*-metilcarbamoilmetil) ditiofosforic, cu următoarea formulă chimică:



Deoarece principala impuritate cunoscută care conține azot și care trebuie luată în considerare la dozarea substanței active din fosfotox R este *N*-metilcloracetamida, s-au studiat spectrele infraroșii ale celor două substanțe. Figurile 3 și 4 reprezintă spectrele de absorbție ale fosfotoxului R și *N*-metilcloracetamidei în soluții de cloroform, pe intervalul spectral 400—4 000 cm^{-1}.

S-a lucrat cu spectrofotometrul de infraroșu UR 10, Zeiss-Jena, folosind ca etaloane substanțe sintetizate și purificate special în institut.

În tabela 4 sînt redate benzile de absorbție ale celor două substanțe.

Tabela 4

Fosfotox R, cm^{-1}	*N*-metilcloracetamida, cm^{-1}
535	535
605	605
660—670	675
	700
820	
	880
	925
1 020—1 030	
	1 050
	1 080
	1 165
1 180	
1 240	1 240
1 260	1 260
1 300	
1 415	1 415
1 440	
1 455	1 445
1 535	1 540
1 670	1 660—1 680
2 805	2 805
2 840	
	2 880
2 940	2 940
	2 960
3 000	3 010
	3 080
3 330	3 330
3 420	
3 450	3 435

Folosind indicațiile din literatura de specialitate referitoare la spectrele unor produși similari, s-au interpretat în general principalele benzi de absorbție din spectrele fosfotoxului R și *N*-metilcloracetamidei.

Astfel, vibrațiile din regiunile 1 020—1 030 și 1 180 cm^{-1} din spectrul fosfotoxului R s-ar datora legăturilor P—O—C din moleculă [1, 6, 11, 12], iar banda dintre 660—670 cm^{-1} din același spectru se atribuie legăturii P=S, conform indicațiilor din literatura de specialitate [1, 4, 6, 9, 10, 12]. Banda mai puțin intensă de la 675 cm^{-1} din spectrul *N'*-metilcloracetamidei, precum și vibrația de la 700 cm^{-1} din același spectru caracterizează probabil legătura C—Cl din moleculă [12, 13].

Resturile alchilice sînt puse în evidență prin legăturile C—H de deformare de la 1 455 cm^{-1} și prin legăturile C—H de întindere de la 2 840, 2 880, 2 940 și 2 960 cm^{-1} din spectrele ambelor substanțe.

Banda de la 1 415 cm^{-1} poate fi atribuită vibrațiilor simetrice de deformare CH_3 din grupul $N—CH_3$, iar cea de la 1 165 cm^{-1} se datorește vibrației grupului CH_3 din legătura $N—CH_3$, prin analogie cu aceleași benzi din spectrul *N*-metilcloracetamidei [14]. La 1 080 și 1 050 cm^{-1} apar, respectiv, vibrațiile legăturilor $N—CH_3$ și $C—CH_3$ [14]. Benzile de la 605 cm^{-1} și cele din regiunea 1 660—1 680 cm^{-1} pot fi considerate ca aparținînd legăturilor C=O amidic [12, 13, 14], ultima fiind așa-numita bandă de amidă I.

Legăturile N—H din spectrele ambelor substanțe sînt puse în evidență prin vibrațiile N—H de întindere din regiunile 3 000—3 080 și 3 300—3 450 cm^{-1}, caracterizînd legături de N—H asociat [12, 13, 14], și prin benzile de amidă II din regiunea 1 535—1 540 cm^{-1} datorite vibrațiilor N—H de deformare [12, 14].

Deoarece în literatura de specialitate nu se cunosc indicații privind determinarea cantitativă a substanței active din fosfotox R prin metode fizice sau chimice și încercările colorimetrice sau titrimetrice efectuate în prealabil nu au dus la rezultate satisfăcătoare, în laboratorul nostru s-a pus la punct o metodă spectrofotometrică în infraroșu de dozare a fosfotoxului R prin măsurarea absorbției vibrației de N—H de la 3 420 cm^{-1}. La alegerea acestei benzi de dozare s-a avut în vedere faptul că, în general, impuritățile care pot apărea în produsul tehnic sînt derivați de la acidul *O,O'*-dimetilditiofosforic și că singura impuritate cunoscută ce conține azot, *N*-metilcloracetamida, care poate apărea în produs, în cazul procedeului de preparare a fosfotoxului R cu *N*-metilcloracetamidă, nu depășește proporția de 5%.

Compararea spectrelor fosfotoxului R și *N*-metilcloracetamidei arată că în timp ce vibrația legăturii N—H de întindere din fosfotox R apare la 3 420 cm^{-1} la *N*-metilcloracetamidă aceeași legătură se deplasează spre frecvențe mai mari, și anume la 3 435 cm^{-1}. Diferența dintre cele două frecvențe și concentrația scăzută de *N*-metilcloracetamidă care poate exista în fosfotoxul tehnic fac posibile utilizarea frecvenței 3 420 cm^{-1} pentru determinarea cantitativă a substanței active din fosfotox R.

Plecînd de la ipoteza că impuritățile ce conțin azot, care pot apărea în fosfotoxul tehnic, constau exclusiv din *N*-metilcloracetamidă sau din alte substanțe ale căror absorbții sînt asimilate cu absorbția *N*-metilcloracetamidei, în intervalul spectral considerat, au fost stabiliți coeficienții de extincție la lungimile de undă caracteristice fosfotoxului R și *N*-metilcloracetamidei, respectiv 3 420 și 3 435 cm^{-1}. În tabela 5 sînt redați coeficienții de extincție procentuali pentru cele două substanțe.

Cu ajutorul extincțiilor măsurate la lungimile de undă caracteristice celor două substanțe și al coeficienților de extincție s-a stabilit următorul sistem de ecuații, a cărui rezolvare a dus la calcularea concentrației celor două substanțe:

$$\begin{aligned} E_{3420} &= l\ (3{,}016\ R + 4{,}85\ M), \\ E_{3435} &= l\ (2{,}175\ R + 13{,}07\ M), \end{aligned} \qquad (2)$$

în care:

l este grosimea cuvei, cm;
R — concentrația în fosfotox R, g.
M — concentrația în *N*-metilcloracetamidă, g.

Tabela 5

Substanță	Coeficient de extincție, ε	
	3 420 cm^{-1}	3 435 cm^{-1}
Fosfotox R	3,016	2,175
N-metilcloracetamidă	4,85	13,07

Tabela 6

Nr. crt.	Probă	Fosfotox R		Diferență	Eroare, %
		introdus	găsit		
1	Amestec *A*	98,00	97,50	−0,50	−0,51
2	Amestec *B*	95,00	96,80	+1,80	+1,89
3	Amestec *C*	90,00	94,00	+4,00	+4,44

Metoda propusă a fost verificată pe o serie de amestecuri sintetice cu conținut cunoscut în fosfotox R și *N*-metilcloracetamidă, care sînt redate în tabela 6. Eroarea metodei nu depășește ± 5%.

Modul de lucru

1 g fosfotox R tehnic cîntărit la balanța analitică se dizolvă la balon cotat de 10 ml cu cloroform p.a. Se lucrează în cuva 0,036 mm NaCl, înregistrînd intervalul spectral 3 400—3 500 cm^{-1}. Se măsoară valorile extincțiilor la 3 420 și 3 435 cm^{-1}, care se introduc în sistemul de ecuații (2).

Concluzii

S-au pus la punct metode spectrofotometrice în infraroșu pentru determinarea concentrațiilor în substanță activă din două insecticide organofosforice fosfotox E și R în prezența acidului *O,O'*-dietilditiofosforic și *N*-metilcloracetamidei, respectiv. Metodele pot servi și la analiza șarjelor de produse tehnice, dacă totalitatea impurităților din produs este asimilată cu impuritățile menționate.

Bibliografie

1. Mc. Caulley, D. F. și Cook, J. W. În: J.A.O.A.C. **43,** nr. 3, mart. 1960, p. 710.
2. Ketelaar, J. A. A. și Gersmann, H. R. În: Rec. trav. chim. Pays Bas **78,** nr. 3, mart. 1959, p. 190.
3. Christen, P. J. Van der Linde, L. M. și Hooge F. N. În: Rec. trav. chim. Pays Bas **78**, nr. 2. feb. 1959, p. 161.
4. Hooge, F. N. și Christen P. J. În: Rec. trav. chim. Pays Bas **77,** nr. 9/10, sept.-oct. 1958, p. 911.
5. De Roos, A. M. și Toet, H. J. În: Rec. trav. chim. Pays Bas **77,** nr. 9/10, sept.-oct., 1958, p. 946.
6. Upham, S. D. În: J.A.O.A.C. **43,** nr. 2, febr. 1960, p. 360.
7. Wolf, R. Mathis-Noel, R. și Mathis F. În: Bull. Soc. Chim. France, 1960, fasc. 1, p. 124.
8. Mc. Ivor, R. A. și Hubley, C. E. În: Can. J. Chem., **37,** nr. 5, mai 1959, p. 869.
9. Almași, L. Hantz, A. și Paskucz, L În: Chem. Ber. **95,** nr. 7, iul. 1962, p. 1582.
10. Popov, E. M., Mastrukova, T. A. Radionova, N. P. și Kabatschnik, M. I. În: J. obș., him., **29,** nr. 6, iun. 1959, p. 1958.
11. Gunther, F. A. și Blinn, R. C. În: Agric. and Food Chem., nr. 3, mart. 1962, p. 224.
12. Bellamy L. J. The Infrared Spectra of Complex Molecules London, 1956.
13. Gilman, H. Organic Chemistry, III, New-York, 1953.
14. Miyazawa, T., Shimanouchi, T. și Mizushima, S. În: J. Chem. Phys. **29,** nr. 3, mart. 1958, p. 611.

N. Rosenzweig

APLICAREA MAŞINILOR ELECTRONICE DE CALCUL ÎN CHIMIE

O importanţă hotărîtoare pentru dezvoltarea industriei chimice o au accelerarea progresului tehnico-ştiinţific, scurtarea termenelor de cercetare-proiectare şi punere în funcţiune a obiectivelor industriale, precum şi automatizarea cît mai largă a proceselor tehnologice. În raportul prezentat la Congresul al III-lea al P.M.R. tov. Gh. Gheorghiu-Dej a spus: « Va începe folosirea maşinilor de calcul şi a altor sisteme de programare electronică pentru automatizarea complexă a unor procese de producţie la rafinării, instalaţii ale industriei chimice, precum şi automatizarea unor lucrări de calcul economice şi de statistică. « Aplicarea procedeelor continuue, rapide, cu randament maxim în uzine mari înzestrate cu utilaj modern şi complex automatizate, asigură coeficienţi tehnico-economici optimi.

★

Pînă în prezent lucrările de elaborare şi definitivare a procedeelor noi se desfăşoară aproximativ astfel: cercetări de laborator, aparate-model, modele mărite, instalaţii-pilot, instalaţii semiindustriale şi abia după aceasta aplicarea la scară industrială. Trecerea de la o fază la alta trebuie pregătită prin experimentări îndelungate; drumul parcurs din laborator la uzină durează ani de zile, şi procedeul poate fi depăşit tehnic sau economic înainte de a fi realizat industrial.

Folosirea mijloacelor ciberneticii permite culegerea rapidă a datelor despre structura, proprietăţile fizico-chimice şi capacitatea de reacţie a substanţelor, asigurîndu-se informarea exactă şi completă a cercetătorilor şi proiectanţilor. Numărul experienţelor necesare se micşorează considerabil, şi modelarea matematică permite uneori să se treacă peste o fază de elaborare. Studierea rapidă a tuturor variabilelor înlesneşte găsirea soluţiei optime a proiectului. Termenele de însuşire industrială a procedeelor se scurtează simţitor, uneori de la 10 la 3 ani.

Trecerea dimensională de la model la fază finală (original) cu ajutorul maşinilor de calcul s-a introdus cu succes în tehnica rachetelor, în construcţia avioanelor, în hidraulică etc. Aplicarea modelării în domeniul chimiei este mult mai dificilă din următoarele considerente: transformarea chimică este suma unor fenomene elementare, concomitente, care depind de energia particulelor fără a depinde de mărimea reactorului. Însă transportul substanţelor care iau parte la reacţie şi al produselor acesteia depinde de dimensiunile aparatului; fenomenele termice care îl însoţesc influenţează într-atît viteza transformării, încît uneori la treceri dimensionale se schimbă însuşi caracterul procesului. Nu sînt rare cazurile cînd ceea ce a mers perfect în retorte nu reuşeşte de loc în coloane.

În uzinele chimice sînt necesare supravegherea proceselor tehnologice, controlul funcţionării multor aparate şi utilaje, verificarea variaţiei parametrilor în nenumărate puncte ale fluxului. Oricît de rapid ar reacţiona un om, acesta nu este în stare să urmărească indicaţiile atîtor aparate şi să le regleze pentru a menţine echilibrul regimului. Aici maşina de calcul înlocuieşte omul, avînd avantajul unor înregistrări exacte, al controlului valorilor furnizate şi al absenţei fenomenului de oboseală. Se poate centraliza, înregistra şi analiza un număr foarte mare de informaţii cu privire la desfăşurarea procesului. Ţinîndu-se cont de raporturile complicate dintre calitatea materiei prime, alimentarea cu abur, curent şi apă de răcire, variaţiile schimbului de căldură, scăderea activităţii catalitice ş.a.m.d., se micşorează erorile în conducerea procesului.

Spre deosebire de automatizarea parţială, unde valorile indicate pentru asigurarea stabilităţii parametrilor sînt fixate manual la aparatele de reglare, la cea complexă reglarea este automatizată şi supravegheată central. În forma ei superioară — automatizarea totală — toate procesele, atît cele de bază cît şi cele auxiliare, se desfăşoară automat, şi condiţiile optime sînt menţinute cu ajutorul maşinilor de calcul. În uzina-automat personalului îi revine numai coordonarea şi supravegherea stării aparaturii de optimizare şi a utilajelor tehnologice.

Maşinile electronice de calcul

Există diferite tipuri de maşini de calcul, dintre care cele mai importante sînt:

a) *Calculatoarele analoge*

Acestea reproduc valorile prin tensiuni electrice proporţionale mărimilor descrise. Elementele fizice şi chimice ale proceselor analizate sînt reprezentate în maşină prin diferite piese: amplificatoare, multiplicatoare, generatoare. Unele blocuri pot aduna, înmulţi, împărţi tensiunea curentului electric; schema generală a calculatorului se compune din blocuri în care tensiunea variază similar cu concentraţia substanţelor sau temperatura din aparate. Fenomene diferite prin natura lor se descriu prin analogie cu ajutorul aceleiaşi ecuaţii. Maşinile pot regla una sau mai multe variabile, însă nu şi raporturile dintre mai multe variabile. Neputînd reproduce procese în intervale de timp consecutive şi neavînd memorie, aceste maşini nu pot fi aplicate pentru procese complicate. În schimb, principiul lor de acţionare este simplu şi deservirea nu necesită mult personal.

b) *Calculatoarele numerice*

Valorile sînt reprezentate prin cifre şi, întrucît majoritatea pieselor electrice şi electromagnetice folosite (releuri, tuburi electronice) au două stări de conectare, s-a renunţat la sistemul decimal, calculele operîndu-se în sistemul binar.

Fiecare cifră este exprimată printr-o secvenţă de impulsuri; se poate lucra şi în intervale de timp, procesele complicate fiind redate consecutiv. Maşinile moderne memorizează pînă la 10 000 cifre cu 10 poziţii fiecare. Memorizatorul poate fi comparat cu un dulap cu multe sertare, cărora le corespund celulele de memorizare numerotate. Cu ajutorul cifrelor existente în celule se fac operaţiile matematice (adunare, împărţire, extragerea rădăcinii pătrate etc.). Operaţiile ce urmează a fi executate trebuie să fie detaliat prescrise, elaborarea acestor instrucţiuni numindu-se programare. Programul cuprinde o serie de prescrieri compuse dintr-o adresă şi o comandă pe care maşina o « înţelege » şi o execută. Se indică o anumită celulă şi valoarea numerică cu care trebuie executată operaţia respectivă.

Să luăm de exemplu $a + b = c$.

Mărimea $a = 321$ există în celula 2 001, $b = 218$ există în celula 3 101. Rezultatul trebuie dirijat înspre celula 4 001. Sistemul de comandă operează pas cu pas, acumulatorul (în fond, tot o celulă de memorizare) execută operaţiile aritmetice.

Programul arată astfel:

0001	2001	010000
0002	3001	110000
0003	4001	220000

Comanda « 01 » înseamnă « citeşte şi transmite » şi se referă la adresa 2 001. Acumulatorul este adus la zero, conţinutul celulei 2 001 este citit şi transmis acumulatorului, unde rămîne cifra 321. Comanda « 11 » înseamnă « adună »!, conţinutul celulei 3 001 este citit şi adunat la conţinutul acumulatorului. Acum găsim acolo $a + b = 539$. Comanda « 22 » înseamnă « memorizează şi şterge ». Conţinutul acumulatorului este înscris în celula 4 001 şi şters din acumulator.

După introducerea primei comenzi din afară totul se desfăşoară automat. Conţinutul celulei 0001 trece în registrul de memorizare şi de acolo pleacă o cifră care conţine o adresă şi o comandă. Se găseşte adresatul, se execută comanda ş.a.m.d.

Maşina poate să îndeplinească următoarele funcţiuni: înregistrarea datelor, analiza statistică tehnico-economică a procesului, controlul aparatelor de măsură, depistarea defecţiunilor în instalaţii, indicarea necesităţii unor lucrări de întreţinere, semnale de alarmă. La fiecare 5 min poate veri-

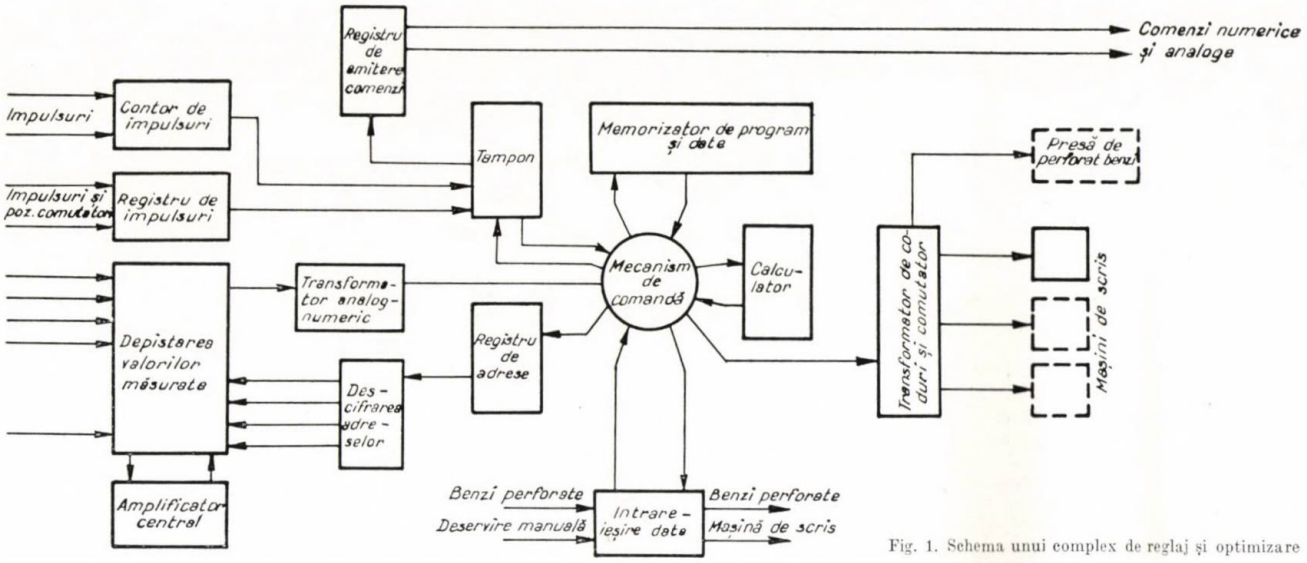


Fig. 1. Schema unui complex de reglaj și optimizare

fica dacă vreuna dintre valorile intrate depășește maximele admise; la intervale de 20 min elaborează valori indicate pentru toate aparatele de reglare, orar înregistrează toate datele; după 8 ore poate găsi condițiile optime de lucru și zilnic analizează detaliat lucrul ultimelor 24 de ore.

c) *Mașini combinate*

Mașinile de calcul electronice combinate permit obținerea rapidă a soluțiilor pentru cele mai multe procese chimice practic importante și cu gradul necesar de exactitate. Simplicitatea și rapiditatea mașinilor analoge este combinată cu avantajele celor numerice: exactitate, universalitate și memorie.

Modelarea matematică

Studierea proceselor în aparate mici, pentru a prognostica desfășurarea lor la dimensiuni mari și proiecta pe această bază aparate industriale, se numește modelare.

Pentru modelarea matematică se studiază în primul rînd caracterul legilor chimice și fizice ale procesului. Legile chimice de transformare (cinetica) pot fi găsite în laborator după ce s-a asigurat constanța temperaturii și concentrației substanțelor în toate punctele reactorului. Legile fizice sînt cunoscute pentru majoritatea proceselor chimice. Combinînd expresiile matematice ale legilor fizice și chimice, se obțin o serie de ecuații algebrice și diferențiale. Acestea sînt precizate cu datele culese în timpul experiențelor și prelucrate cu ajutorul mașinii de calcul; luînd în considerare fenomenele termice, condițiile hidrodinamice și de difuziune, se obține modelul matematic. Numai analiza și cunoașterea exactă calitativă și cantitativă a procesului permite descrierea lui sub formă de model dedus din raporturile matematice dintre parametrii. Conform sistemului de ecuație (algoritm) care descrie exact procesul analizat, mașina calculează valorile pentru toți parametrii variabili care influențează ecuația principală.

Calculatorul electronic este un aparat auxiliar exact, sîrguincios, ordonat și operativ, însă nu dispune de inteligență și nu poate lua hotărîri de la sine. Pentru soluționarea problemelor toate funcțiile trebuie minuțios studiate și pregătite. Realizarea unui model matematic depinde de gradul de complexitate a procesului și necesită munca, timp de un an, a unui colectiv de 10—15 specialiști: ingineri tehnologi, chimiști, matematicieni, specialiști în probleme de automatizare și mașini de calcul. Modelul nu rămîne definitiv, el este continuu corectat în timpul aplicării.

Optimizarea

Obiectul optimizării este de a găsi pentru toți parametrii reglabili valorile care asigură condiții optime de producție: maximul de produse de calitate cu cost minim. Cheltuielile cu ponderea cea mai mare în confecționarea și exploatarea instalațiilor sînt determinate de dimensiunile acestora. De aceea, prima sarcină a optimizării este dimensionarea corectă.

După descrierea matemattcă a procesului se alege metoda adecvată de rezolvare. De obicei, procesele sînt complicate cu multe variabile și limitări. Pentru căutarea optimului pot fi folosite toate metodele cu ajutorul cărora se pot găsi valorile extreme unei funcțiuni: metode analitice (calcule de variație, principiul maximului și programarea liniară) sau metode de căutare reglementată (relaxare, metoda gradienților). Pentru ilustrare se folosește analogia topologică, care proiectează în două dimensiuni, așa cum arată hărțile de înălțime a munților. Metoda cuprinde căutarea urcușului celui mai apropiat de verticală și probe prin sondaj. În prezent, cel mai mult se folosește programarea liniară.

Se deosebesc cîteva faze de dezvoltare:

— Optimizarea statică, căutarea valorilor optime pentru parametrii în stare de echilibru. Materia prima și producția rămîn aceleași, fără să intervină variații din exterior. Dacă această situație este stingherită, trebuie găsită o soluție nouă, care la rîndul ei este tot statică, starea optimă nefiind menținută în timpul de trecere.

— Optimizarea dinamică, găsirea unei soluții variabile în timp. Parametrii se schimbă continuu, întreținînd starea de optimizare și atunci cînd echilibrul variază.

— La optimizarea adaptantă procesul de optimizare se autoadaptează rezultatelor obținute prin calcule.

Fără a folosi mașinile de calcul, conducerea optimă a proceselor este dificilă din cauza volumului mare de calcule necesare; foarte des parametrii procesului se schimbă înainte de a primi rezultatele calculelor. Automatizarea completă presupune prelucrarea valorilor măsurate într-un timp minim. După găsirea ecuației cîștigului se studiază condițiile la limită, care pot fi de natură fizică, legate de tehnica securității, sau tehnologice (randamentul maxim al unei pompe etc.). Alte limitări sînt aduse de însuși programul instalației în ceea ce privește cantitatea și calitatea materiei prime sau a produsului finit.

Într-o instalație optimizată mașina de calcul rezolvă următoarele probleme:

— pornește și oprește instalația conform programului;
— comandă procesul după modelul matematic sau empiric;
— găsește mărimile pentru variabilele independente care influențează optimul, și pe baza acestora se fixează valorile la aparatele de reglare;
— înregistrează valorile măsurate și rezultatele analizelor;
— adaptează modelul la schimbările procesului;
— perfecționează modelul, folosind datele de măsurare.

Sisteme de optimizare

De obicei se lucrează cu cîteva sute de puncte de măsurare, acestea fiind periodic controlate și valorile transmise transformatorului analog-numeric. Semnalele pneumatice ale

aparatelor de control sînt transformate în semnale electrice. Se folosesc aparate de analiză continuă cu ieşirea electrică. La intervale de timp stabilite se fac măsurările cu ajutorul diverselor aparate; practic se pot verifica circa 100 puncte/min.

După transformarea analog-numerică, datele de măsurare se transmit calculatorului numeric, sînt înregistrate şi se fac calculele de optimizare. Rezultatele sînt transmise pentru a efectua eventuale schimbări de valori la aparatele de reglare.

Există mai multe metode de optimizare a uzinelor, şi pentru alegerea celei mai corespunzătoare trebuie luate în considerare tipul calculatorului, specificul procesului, aparatele de măsură şi control şi metodele de analiză.

Datele sînt central înregistrate, memorizate pe benzi perforate şi introduse de operator în maşina de calcul care le poate calcula la nevoie. După o altă metodă datele de măsurare transformate în valori numerice intră direct în calculator, pentru prelucrarea lor imediată, concomitent cu procesul de măsurare. În ambele cazuri, calculatorul furnizează cifre pentru operator, care fixează cifrele indicate pe aparatele de reglare. Dacă calculatorul este conectat la intrare şi ieşire cu aparatură tehnologică, valorile calculate se transformă în semnale analoge şi se transmit aparatelor de reglare. În acest caz, instalaţia lucrează complet automat, nemaiintervenind nici o persoană.

Aplicările practice

În unele ţări industriale 50% din sumele destinate cercetărilor ştiinţifice se cheltuiesc pentru dezvoltarea automaticei şi ciberneticii. În laboratoare, maşinile de calcul se utilizează pentru calcule clasice, rezolvarea ecuaţiilor algebrice şi diferenţiale. În diferite faze experimentale se prelucrează rezultatele experimentelor executate folosind metode statistice, se fac bilanţuri materiale.

Dintre programele elaborate în ultimii ani pentru tehnica chimică au fost menţionate în literatura de specialitate următoarele:

— 16 programe de distilare (amestecuri pînă la 10 componente, prognosticul echilibrului lichid-vapori);

— 9 programe de transfer de căldură (determinarea suprafeţelor în schimbătoare de căldură);

— 8 programe de mecanica fluidelor (calculul pierderilor de presiune în reţea, conducte sau utilaj chimic);

— 8 programe pentru proprietăţile fizice ale substanţelor pure şi amestecate (calculul funcţiunilor termodinamice, entalpiei şi entropiei de formare în funcţie de temperatură).

În institutele de proiectare şi construcţie se calculează diferite aparate şi utilaje. Se stabilesc bilanţurile de masă şi de căldură ale viitoarelor obiective industriale; folosind metode de optimizare se aleg soluţiile cele mai bune de proiect. În R.S.C. s-au calculat astfel evaporatoare şi cuptoare tubulare, în R.D.G. s-au dimensionat reactoare şi turnuri de răcire.

Maşinile electronice se folosesc în uzine chimice pentru controlul, reglarea, planificarea şi conducerea procesului. În U.R.S.S., instalaţii de calcul reglează necesarul de aburoxigen-gaz pentru convertizorul unei uzine de îngrăşăminte; a reuşit optimizarea procesului de contact pentru acid sulfuric. Sînt în curs de optimizare Combinatul de cauciuc din Voronej, Combinatele chimice din Lisiciansk şi Novomoskovsk şi Uzina de fibre sintetice din Barnaul.

În alte ţări, maşinile de calcul s-au aplicat cu succes în următoarele procese de fabricaţie: etilenă, etilenoxid, oxidarea hidrocarburilor, metanol, alcool sintetic, cauciuc sintetic, clorură de vinil, acrilonitril, poliamide. Într-o uzină de amoniac, situată în S.U.A., cu variaţii bruşte de temperatură, menţinerea echilibrului de reacţie în aparatele montate în aer liber a devenit posibilă numai datorită folosirii maşinilor de calcul.

În industria petrolului şi gazelor naturale, calculatoarele se folosesc în cracarea catalitică, reformare, distilare, purificarea şi distribuirea gazelor. Rezultate bune s-au obţinut în controlul şi conducerea proceselor în industria cimentului, a hîrtiei şi epurarea apelor reziduale.

Pe plan mondial funcţionează sau sînt în curs de punere în funcţiune 205 instalaţii de control-conducere cu calculatoare electronice, repartizate după cum urmează:

Energia convenţională	52 instalaţii
Industria chimică	34 instalaţii
Industria oţelului	23 instalaţii
Industria petrolului	16 instalaţii
Energia nucleară	13 instalaţii
Gaze naturale	4 instalaţii
Industria cimentului	3 instalaţii
Diverse	60 instalaţii

Costul unei instalaţii se apreciază în diferite ţări aproximativ la 225 mii dolari. Punerea în funcţiune durează 1—2 ani, timpul de amortizare se apreciază la 2 ani.

Concluzii

— Aplicarea maşinilor electronice de calcul influenţează considerabil metodele de cercetare, proiectare şi conducere a proceselor chimice.

— Avantajul principal, adus de calculator în rezolvarea calculelor de rutină (care se repetă frecvent cu date diferite) este viteza de calcul. Se calculează de 1 000 pînă la 10 000 ori mai repede decît cu metodele uzuale.

— Pe baza modelării matematice se poate prognostica desfăşurarea proceselor în condiţii schimbate; se pot alege tipul şi dimensiunile cele mai corespunzătoare ale aparatelor şi se pot găsi parametrii optimi pentru un aparat dat.

— În uzine, aplicarea calculatoarelor pentru controlul proceselor este mult avansată faţă de posibilităţile de aplicare în însăşi conducerea proceselor.

— Conducerea începe cu aparate şi grupe mici (coloane de distilare, schimbătoare de căldură), şi pe baza experienţei acumulate se trece la sectoare mai mari; ţinta finală este optimizarea uzinei întregi.

— Probleme de automatizare-cibernetică trebuie rezolvate simultan cu elaborarea proiectului. Este mai avantajos să se construiască o uzină nouă, automatizată, decît a automatiza una veche.

— O condiţie categorică pentru introducerea ciberneticii o constituie existenţa aparatelor de control şi măsură corespunzătoare. Dificultăţi esenţiale sînt legate de durata analizelor pentru care nu întotdeauna există metode rapide şi aparatura necesară.

— Numai uzine cu capacităţi mari de producţie sînt economic avantajate prin introducerea optimizării. Creşterea cîştigului de pe urma acesteia ajunge pînă la circa 5%.

— După unele aprecieri la nivelul actual al tehnicii, introducerea optimizării este recomandabilă în 40% din procesele industriei petrolului şi 20—25% din cele ale industriei chimice. Prin urmare, numai după o analiză minuţioasă tehnico-economică se poate decide înzestrarea unei uzine cu maşini de calcul pentru optimizare.

Bibliografie

1. ***, În: Oil Gas Jurnal, **58,** nr. 18, 1959, p. 116.
2. ***, În: Petr. Ref., **38,** nr. 6, iun. 1959, p. 221.
3. ***, În: Petr. Ref., **39,** nr. 2, febr. 1960, p. 139.
4. ***, În: C.E.P., **56,** nr. 5, mai 1960, p. 86.
5. ***, În: Him. i tehn. topl. masel, **5,** nr. 6, iun. 1960, p. 39.
6. ***, În: Chem. Eng., **67,** nr. 23, 1960, p. 110.
7. ***, În: Chem. Techn. **12,** nr. 8, aug. 1960, p. 452.
8. ***, În: Usp. himii, nr. 10, oct. 1960, p. 1 362.
9. ***, În: C.E.P., **57,** nr. 6, iun. 1961, p. 39.
10. ***, În: Chem. Eng., **68,** nr. 16, 1961, p. 33.
11. ***, În: Chem. Eng., **68,** nr. 22, 1961, p. 97.
12. ***, În: C.E.P., **57,** nr. 9, sept. 1961, p. 35.
13. ***, În: C.P.E., **42,** nr. 10, oct. 1961, p. 437.
14. ***, În: Petr. Ref., **40,** nr. 10, oct. 1961, p. 169.
15. ***, În: Reglungstechnik, **9,** nr. 45, 1961, p. 182.
16. ***, În: Him. prom., nr. 12, dec. 1961, p. 21.
17. ***, În: Him. i tehn. topliv. masel, **7,** nr. 2, febr. 1962, p. 49.
18. ***, În: Him. prom., nr. 3, mart. 1962, p. 1.
19. ***, În: C.I.T., **34,** nr. 3, mart. 1962, p. 133.
20. ***, În: C.E.P., **58,** nr. 8, aug. 1962, p. 35.
21. ***, În: C.E.P., **58,** nr. 9, sept. 1962, p. 65.
22. ***, În: Oil Gas J., **60,** nr. 30, 1962, p. 93.
23. ***, În: Mag. kem. Lapja, nr. 5, mai 1963, p. 231.
24. ***, În: C.I.T., **35,** nr. 6, iun. 1963, p. 405.
25. ***, În: Chem. Ind., **15,** nr. 9, sept. 1963, p. 513.
26. ***, În: Mag. kem. Lapja, nr. 9, sept. 1963, p. 423.
27. ***, În: Chem. Techn., **15,** nr. 9, sept. 1963, p. 519.
28. ***, În: C.I.T., **35,** nr. 10, oct. 1963, p. 730.
29. ***, În: Genie Chimique, **91,** nr. 1, ian. 1964, p. 1.
30. ***, În: Brit. Chem. Eng., **9,** nr. 1, ian. 1964, p. 17.
31. ***, În: Him. prom., nr. 1, ian. 1964, p. 22.
32. ***, În: V.D.I., **106,** nr. 2, febr. 1964, p. 41.
33. ***, În: C.P.E., **45,** nr. 2, febr. 1964, p. 60.
34. ***, În: Chemiker Zeitung, **88,** nr. 2, febr. 1964, p. 45.

aparatelor de control sînt transformate în semnale electrice. Se folosesc aparate de analiză continuă cu ieşirea electrică. La intervale de timp stabilite se fac măsurările cu ajutorul diverselor aparate; practic se pot verifica circa 100 puncte/min.

După transformarea analog-numerică, datele de măsurare se transmit calculatorului numeric, sînt înregistrate şi se fac calculele de optimizare. Rezultatele sînt transmise pentru a efectua eventuale schimbări de valori la aparatele de reglare.

Există mai multe metode de optimizare a uzinelor, şi pentru alegerea celei mai corespunzătoare trebuie luate în considerare tipul calculatorului, specificul procesului, aparatele de măsură şi control şi metodele de analiză.

Datele sînt central înregistrate, memorizate pe benzi perforate şi introduse de operator în maşina de calcul care le poate calcula la nevoie. După o altă metodă datele de măsurare transformate în valori numerice intră direct în calculator, pentru prelucrarea lor imediată, concomitent cu procesul de măsurare. În ambele cazuri, calculatorul furnizează cifre pentru operator, care fixează cifrele indicate pe aparatele de reglare. Dacă calculatorul este conectat la intrare şi ieşire cu aparatură tehnologică, valorile calculate se transformă în semnale analoge şi se transmit aparatelor de reglare. În acest caz, instalaţia lucrează complet automat, nemaiintervenind nici o persoană.

Aplicările practice

În unele ţări industriale 50% din sumele destinate cercetărilor ştiinţifice se cheltuiesc pentru dezvoltarea automaticei şi ciberneticii. În laboratoare, maşinile de calcul se utilizează pentru calcule clasice, rezolvarea ecuaţiilor algebrice şi diferenţiale. În diferite faze experimentale se prelucrează rezultatele experimentelor executate folosind metode statistice, se fac bilanţuri materiale.

Dintre programele elaborate în ultimii ani pentru tehnica chimică au fost menţionate în literatura de specialitate următoarele:

— 16 programe de distilare (amestecuri pînă la 10 componente, prognosticul echilibrului lichid-vapori);

— 9 programe de transfer de căldură (determinarea suprafeţelor în schimbătoare de căldură);

— 8 programe de mecanica fluidelor (calculul pierderilor de presiune în reţea, conducte sau utilaj chimic);

— 8 programe pentru proprietăţile fizice ale substanţelor pure şi amestecate (calculul funcţiunilor termodinamice, entalpiei şi entropiei de formare în funcţie de temperatură).

În institutele de proiectare şi construcţie se calculează diferite aparate şi utilaje. Se stabilesc bilanţurile de masă şi de căldură ale viitoarelor obiective industriale; folosind metode de optimizare se aleg soluţiile cele mai bune de proiect. În R.S.C. s-au calculat astfel evaporatoare şi cuptoare tubulare, în R.D.G. s-au dimensionat reactoare şi turnuri de răcire.

Maşinile electronice se folosesc în uzine chimice pentru controlul, reglarea, planificarea şi conducerea procesului. În U.R.S.S., instalaţii de calcul reglează necesarul de aburoxigen-gaz pentru convertizorul unei uzine de îngrăşăminte; a reuşit optimizarea procesului de contact pentru acid sulfuric. Sînt în curs de optimizare Combinatul de cauciuc din Voronej, Combinatele chimice din Lisiciansk şi Novomoskovsk şi Uzina de fibre sintetice din Barnaul.

În alte ţări, maşinile de calcul s-au aplicat cu succes în următoarele procese de fabricaţie: etilenă, etilenoxid, oxidarea hidrocarburilor, metanol, alcool sintetic, cauciuc sintetic, clorură de vinil, acrilonitril, poliamide. Într-o uzină de amoniac, situată în S.U.A., cu variaţii bruşte de temperatură, menţinerea echilibrului de reacţie în aparatele montate în aer liber a devenit posibilă numai datorită folosirii maşinilor de calcul.

În industria petrolului şi gazelor naturale, calculatoarele se folosesc în cracarea catalitică, reformare, distilare, purificarea şi distribuirea gazelor. Rezultate bune s-au obţinut în controlul şi conducerea proceselor în industria cimentului, a hîrtiei şi epurarea apelor reziduale.

Pe plan mondial funcţionează sau sînt în curs de punere în funcţiune 205 instalaţii de control-conducere cu calculatoare electronice, repartizate după cum urmează:

Energia convenţională	52 instalaţii
Industria chimică	34 instalaţii
Industria oţelului	23 instalaţii
Industria petrolului	16 instalaţii
Energia nucleară	13 instalaţii
Gaze naturale	4 instalaţii
Industria cimentului	3 instalaţii
Diverse	60 instalaţii

Costul unei instalaţii se apreciază în diferite ţări aproximativ la 225 mii dolari. Punerea în funcţiune durează 1—2 ani, timpul de amortizare se apreciază la 2 ani.

Concluzii

— Aplicarea maşinilor electronice de calcul influenţează considerabil metodele de cercetare, proiectare şi conducere a proceselor chimice.

— Avantajul principal, adus de calculator în rezolvarea calculelor de rutină (care se repetă frecvent cu date diferite) este viteza de calcul. Se calculează de 1 000 pînă la 10 000 ori mai repede decît cu metodele uzuale.

— Pe baza modelării matematice se poate prognostica desfăşurarea proceselor în condiţii schimbate; se pot alege tipul şi dimensiunile cele mai corespunzătoare ale aparatelor şi se pot găsi parametrii optimi pentru un aparat dat.

— În uzine, aplicarea calculatoarelor pentru controlul proceselor este mult avansată faţă de posibilităţile de aplicare în însăşi conducerea proceselor.

— Conducerea începe cu aparate şi grupe mici (coloane de distilare, schimbătoare de căldură), şi pe baza experienţei acumulate se trece la sectoare mai mari; ţinta finală este optimizarea uzinei întregi.

— Probleme de automatizare-cibernetică trebuie rezolvate simultan cu elaborarea proiectului. Este mai avantajos să se construiască o uzină nouă, automatizată, decît a automatiza una veche.

— O condiţie categorică pentru introducerea ciberneticii o constituie existenţa aparatelor de control şi măsură corespunzătoare. Dificultăţi esenţiale sînt legate de durata analizelor pentru care nu întotdeauna există metode rapide şi aparatura necesară.

— Numai uzine cu capacităţi mari de producţie sînt economic avantajate prin introducerea optimizării. Creşterea cîştigului de pe urma acesteia ajunge pînă la circa 5%.

— După unele aprecieri la nivelul actual al tehnicii, introducerea optimizării este recomandabilă în 40% din procesele industriei petrolului şi 20—25% din cele ale industriei chimice. Prin urmare, numai după o analiză minuţioasă tehnico-economică se poate decide înzestrarea unei uzine cu maşini de calcul pentru optimizare.

Bibliografie

1. ***, În: Oil Gas Jurnal, **58,** nr. 18, 1959, p. 116.
2. ***, În: Petr. Ref., **38,** nr. 6, iun. 1959, p. 221.
3. ***, În: Petr. Ref., **39,** nr. 2, febr. 1960, p. 139.
4. ***, În: C.E.P., **56,** nr. 5, mai 1960, p. 86.
5. ***, În: Him. i tehn. topl. masel, **5,** nr. 6, iun. 1960, p. 39.
6. ***, În: Chem. Eng., **67,** nr. 23, 1960, p. 110.
7. ***, În: Chem. Techn. **12,** nr. 8, aug. 1960, p. 452.
8. ***, În: Usp. himii, nr. 10, oct. 1960, p. 1 362.
9. ***, În: C.E.P., **57,** nr. 6, iun. 1961, p. 39.
10. ***, În: Chem. Eng., **68,** nr. 16, 1961, p. 33.
11. ***, În: Chem. Eng., **68,** nr. 22, 1961, p. 97.
12. ***, În: C.E.P., **57,** nr. 9, sept. 1961, p. 35.
13. ***, În: C.P.E., **42,** nr. 10, oct. 1961, p. 437.
14. ***, În: Petr. Ref., **40,** nr. 10, oct. 1961, p. 169.
15. ***, În: Reglungstechnik, **9,** nr. 45, 1961, p. 182.
16. ***, În: Him. prom., nr. 12, dec. 1961, p. 21.
17. ***, În: Him. i tehn. topliv. masel, **7,** nr. 2, febr. 1962, p. 49.
18. ***, În: Him. prom., nr. 3, mart. 1962, p. 1.
19. ***, În: C.I.T., **34,** nr. 3, mart. 1962, p. 133.
20. ***, În: C.E.P., **58,** nr. 8, aug. 1962, p. 35.
21. ***, În: C.E.P., **58,** nr. 9, sept. 1962, p. 65.
22. ***, În: Oil Gas J., **60,** nr. 30, 1962, p. 93.
23. ***, În: Mag. kem. Lapja, nr. 5, mai 1963, p. 231.
24. ***, În: C.I.T., **35,** nr. 6, iun. 1963, p. 405.
25. ***, În: Chem. Ind., **15,** nr. 9, sept. 1963, p. 513.
26. ***, În: Mag. kem. Lapja, nr. 9, sept. 1963, p. 423.
27. ***, În: Chem. Techn., **15,** nr. 9, sept. 1963, p. 519.
28. ***, În: C.I.T., **35,** nr. 10, oct. 1963, p. 730.
29. ***, În: Genie Chimique, **91,** nr. 1, ian. 1964, p. 1.
30. ***, În: Brit. Chem. Eng., **9,** nr. 1, ian. 1964, p. 17.
31. ***, În: Him. prom., nr. 1, ian. 1964, p. 22.
32. ***, În: V.D.I., **106,** nr. 2, febr. 1964, p. 41.
33. ***, În: C.P.E., **45,** nr. 2, febr. 1964, p. 60.
34. ***, În: Chemiker Zeitung, **88,** nr. 2, febr. 1964, p. 45.

SCURTE COMUNICARI

W. H. Unterman: **Observaţii asupra dozării spectrofotometrice a griseofulvinei din lichidul de fermentaţie**

Determinarea conţinutului de griseofulvină din lichidele de fermentaţie se face în mod obişnuit cu ajutorul metodei spectrofotometrice [1,2,3]. Griseofulvina se extrage din miceliu cu acetat de butil, după care se măsoară absorbţia extractului la şase lungimi de undă (288, 290, 292, 296, 298 şi 300 mμ), măsurînd concomitent şi absorbţiile unei soluţii-etalon. Folosirea a şase lungimi de undă şi introducerea unor coeficienţi de corecţie sînt necesare pentru a elimina influenţa impurităţilor care se extrag alături de griseofulvină. Acest procedeu de corecţie, stabilit de Ashton şi Tootill [4] este aplicabil numai cînd forma curbei absorbţiei parazitare este mai puţin complexă decît aceea a substanţei de analizat.

La analiza conţinutului de griseofulvină din unele lichide de fermentaţie, autorul a constatat că în majoritatea cazurilor, absorbţiile în ultraviolet la lungimile de undă specificate diferă de acelea ale produsului pur sau ale extractelor miceliene normale ($\lambda_{max.}$ = 290 mμ). Extractele analizate prezintă, după caz, o deplasare a maximului de absorbţie la o lungime de undă mai mare (292 sau 296 mμ) sau mai mică (284 sau 288 mμ), două maxime de absorbţie (la 286 şi 292 mμ) sau absorbţie continuu descendentă (de la 284 la 300 mμ). În aceste cazuri, conţinutul de griseofulvină nu poate fi evaluat prin metoda menţionată.

Din aceste constatări a rezultat că, în anumite condiţii (tulpini de *Penicillium griseofulvum* cu potenţial de biosinteză scăzut, lipsa unor condiţii optime de cultivare), alături de impurităţile a căror absorbţie parazitară poate fi corectată cu formula de calcul menţionată [4], se biosintetizează şi alţi produşi secundari care trebuie îndepărtaţi în prealabil.

În urma cercetărilor efectuate s-a stabilit că prin agitarea timp de 5—10 min a extractului organic înainte de spectrofotometrare cu cărbune activ tip Al (demineralizat şi uscat în prealabil),

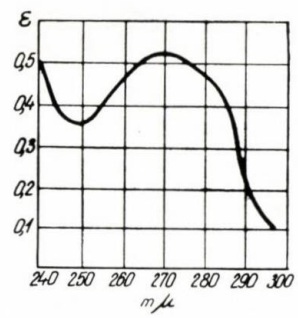


Fig. 1. Spectrul de absorbţie al impurităţii adsorbite pe cărbune.

în cantitate de 0,3—0,4% (g/v), impurităţile biosintetizate suplimentar, care stînjenesc analiza, sînt adsorbite pe cărbune. În aceste condiţii nu au loc pierderi de antibiotic. După îndepărtarea cărbunelui, analiza extractelor poate fi făcută prin metoda citată, cu rezultate bune.

Impuritatea adsorbită pe cărbune din unele probe poate fi desorbită în alcool metilic, după îndepărtarea prealabilă a urmelor de acetat de butil, prezentînd absorbţie puternică în ultraviolet, avînd un minim şi un maxim caracteristice (la 250, respectiv 270 mμ) (fig. 1). Această impuritate reprezintă, probabil, un produs înrudit structural cu unii compuşi din grupa griseofulvinei (spectrul de absorbţie este întrucîtva asemănător cu acela al acidului decarboxigriseofulvic) [5].

Fabrica de antibiotice—Iaşi
Serviciul cercetări

V. Florea, El. Aiteanu şi M. Medianu: **Contribuţii la metodologia de control fizico-chimic al sulfatului de aminosidină (Gabbromicin)**

Aminosidina este un nou antibiotic cu spectru larg de acţiune, produs de o specie de *Streptomyces*, introdus în terapeutică sub formă de sulfat, sub numele de Gabbromicin.

Produsul are o acţiune bactericidă remarcabilă faţă de un spectru larg, incluzînd bacterii gram-negative şi gram-pozitive, ca şi *Micobacterium tuberculosis*. Din aceste motive a fost propus să fie introdus şi în terapeutica ţării noastre.

Firma producătoare nu pune la dispoziţie date cu privire la controlul acestui medicament, iar în literatura de specialitate se indică numai faptul că face parte din grupa antibioticelor oligozaharidice, diferind chimic şi biologic de alţi membri ai aceluiaşi grup: streptomicina, neomicina, kanamicina etc.

În lucrarea de faţă prezentăm constantele fizico-chimice găsite de noi pentru sulfatul de aminosidină.

Pentru a putea identifica şi separa substanţa de diferite alte antibiotice din acelaşi grup s-au făcut încercări de aplicare a cromatografiei pe hîrtie, metodă care a dat indicaţii şi asupra unora dintre fracţiunile care intră în constituţia moleculei.

În urma determinărilor efectuate s-a stabilit că sulfatul de aminosidină, pentru injecţii intramusculare, prezintă următoarele caracteristici: pulbere amorfă, nehigroscopică, fără miros, de culoare albă; se topeşte în jur de 145°C, cu descompunere; rotaţia specifică = + 45° (c = 1%, în soluţie apoasă); umiditatea: 2,5%; pH-ul soluţiei apoase 1% = 6,8—7.

În ceea ce priveşte identificarea produsului, dintre reactivii experimentaţi soluţia de ninhidrină 0,1% în alcool etilic s-a dovedit ca reactivul cel mai indicat, obţinîndu-se spoturi colorate în roz. Deoarece produsul nu a dat reacţii de culoare cu reactivul fericianic, specific pentru streptomicină, cu reactivul Roux şi cu reactivul Dragendorff, s-a dedus că antibioticul este format — probabil — din resturi de fructoză, fiind un oligozaharid cu resturi de amino-acizi.

S-au efectuat studii cromatografice pe hîrtie şi s-a constatat că developantul format din alcool n-butilic, alcool metilic, acid acetic glacial şi apă (2:2:1:5) se pretează cel mai bine separării antibioticului de alte antibiotice din grupa oligozaharidelor.

Cromatografia s-a efectuat ascendent şi descendent, pe hîrtie Wathmann nr. 1, netamponată. Se pun spoturi de circa 20 γ substanţă din soluţia apoasă 1%.

După saturarea bacului şi apoi a hîrtiei cu spoturi în atmosfera bacului, timp de circa două ore, cu faza staţionară, se pune faza mobilă şi se lasă să migreze pînă la o distanţă de circa 30 cm de la linia de start. După migrare, hîrtia se usucă la temperatura camerei şi se pulverizează cu soluţie de ninhidrină 0,1% în alcool etilic, după care se usucă la etuvă la circa 80°C, cînd apar spoturi colorate în roz.

Concluzii

S-a elaborat metodologia de control pentru sulfatul de aminosidină (Gabbromicin), pentru care literatura de specialitate consultată dă numai indicaţia că aminosidina este un antibiotic din grupa oligozaharidelor, fără precizarea structurii moleculare şi a constantelor fizico-chimice.

[1] Gridgenan. The Analyst **76**, 1951, p. 449 (Ref. de A. E. Giliam şi E. S. Stern: An introduction to Electronic absorbtion spectroscopy in Organic Chemistry 1957, ed. a II-a, London, p. 210—212.

[2] Ashton, G. C. şi Brown, A. P. The Analyst **81**, nr. 961, 1956, p. 220—224.

[3] Daly, C. The Analyst **86**, nr. 1 019, 1961, p. 129—131.

[4] Ashton, G. C. şi Tootill, J. P. R. The Analyst **81**, nr. 961, 1956, p. 225—227, 2 232—2 238.

[5] Grove, J. F. ş. a. J. Chem. Soc., oct. 1952, p. 3 950.

S-au efectuat studii pentru punerea la punct a unei metode cromatografice pe hîrtie pentru identificarea produsului ca atare sau în amestec cu alte antibiotice înrudite.

Cercetările au permis stabilirea unei metode cu o mare specificitate, aducînd în acelaşi timp informaţii preţioase cu privire la structura moleculară a sulfatului de aminosidină.

1. Hais, I. şi Macek, K. Cromatografia pe hîrtie, Editura tehnică, Bucureşti, 1960.
2. ***, Antib. Chem., nr. 5, mai 1959, p. 286.
3. ***, Anal. Chem., nr. 4, apr. 1961, p. 654.
4. ***, Antib. Chem.. nr. 4, apr. 1962, p. 302.

I. Mahlis: **Obţinerea acizilor nucleici din drojdia de bere**

Din drojdia de bere se poate obţine un amestec de acizi ribonucleici şi dezoxiribonucleici, în care primii predomină, menţionaţi deseori în literatura de specialitate sub denumirea de acizi zimonucleici.

În literatura de specialitate sînt specificate o serie de metode de extracţie şi purificare a acestora, însă ele sînt strîns legate de caracteristicile materiei prime.

Pentru obţinerea acizilor nucleici s-a prelucrat o drojdie de bere care constituie un deşeu de fabricaţie la fabrica de bere « Griviţa ». Drojdia respectivă are un conţinut mediu de acizi nucleici şi unul foarte ridicat de materii rezinice, a căror îndepărtare este foarte dificilă.

Obţinerea acizilor nucleici s-a efectuat în două etape:

1) prepararea acizilor nucleici bruţi, corespunzînd unei concentraţii de circa 50%;

2) purificarea acizilor nucleici pînă la o puritate de circa 95%.

În încercările efectuate s-a urmărit:

a) stabilirea condiţiilor optime de extracţie;

b) stabilirea condiţiilor optime de separare a balastului;

c) stabilirea solubilităţii acizilor nucleici în mediu hidroalcoolic;

d) stabilirea condiţiilor optime de precipitare în mediu apos (influenţa concentraţiei, pH-ului, prezenţei electroliţilor).

Conţinutul în acizi nucleici a fost determinat prin dozarea fosforului şi a azotului total, ţinînd seamă de faptul că la o concentraţie de 100% acizi nucleici corespunde un conţinut de fosfor de 9,5% şi un conţinut de azot de 15,3%.

Modul de lucru a fost următorul:

Extracţia: 4 kg drojdie de bere centrifugată (separată de lichid), avînd o umiditate de 75 %, se extrage cu 6 l soluţie diluată de NaOH la pH = 9, timp de o oră, la temperatura de 80°C, sub continuă agitare.

Separarea balastului: suspensia se acidulează cu HCl concentrat la pH = 5,5, sub agitare energică, şi se filtrează. Balastul rămas se mai reia o dată cu un volum redus de soluţie alcalină (2: 1), timp de 15 min, la 80°C, se acidulează din nou la pH = 5,5 şi se refiltrează.

Precipitarea acizilor nucleici bruţi în alcool: filtratele reunite se concentrează în vid la 1/10 din volumul iniţial, iar concentratul se precipită în două volume alcool etilic acidulat cu HCl la pH = 2. A doua zi, precipitatul se centrifughează şi se spală cu alcool, pînă devine incolor, după care se usucă la aer.

Precipitarea acizilor nucleici în mediu apos: precipitatul de acizi nucleici se titrează cu un volum minim de soluţie alcalină la pH = 9, după care se acidulează cu HCl concentrat la pH = 2. Acizii nucleici precipitaţi se centrifughează la 4 000—5 000 rot/min.

Digestia enzimatică: acizii nucleici se redizolvă în soluţie alcalină la pH = 9, după care se acidulează cu HCl concentrat la pH = 3—3,5, sub agitare energică. Tot sub agitare se introduce pepsina cu putere proteolitică 1: 2 000, în proporţie de 1: 100 faţă de acizii nucleici umezi dizolvaţi. Digestia peptică durează 24 de ore, la temperatura de 40°C, sub agitare continuă, menţinîndu-se pH-ul constant prin adăugare de HCl.

După terminarea digestiei, hidrolizatul se precipită în două volume alcool acidulat, apoi se centrifughează şi se spală cu alcool pînă devine incolor.

Purificarea finală: acizii nucleici separaţi de resturile proteice se dizolvă într-un volum minim de soluţie alcalină la pH = 9 şi se precipită sub agitare în cinci volume HCl $n/2$, după care se centrifughează imediat şi se spală cu alcool şi eter.

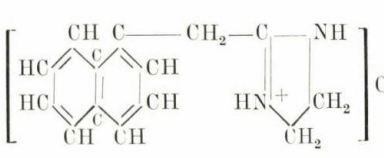
★

Produsul finit (40—50 g) se prezintă sub formă de pulbere cenuşie cu un conţinut de fosfor de 8—9% şi un conţinut de azot de 13—14,5% (raportate la substanţa uscată). El poate fi utilizat la obţinerea bazelor purinice şi pirimidinice, prin hidroliză, sau ca atare, în scopuri terapeutice.

Procedeul descris permite obţinerea unor acizi nucleici folosind materii prime indigene cu preţ de cost redus.

P. Grinţescu, I. Calafeteanu şi C. Ivan: **Contribuţii la dozarea clorhidratului de 2-(naftilmetil)-2-imidazolin (Rinofug)**

Clorhidratul de 2-(naftilmetil)-2-imidazolin (clorhidrat de naphazolin), cunoscut şi sub denumirea comercială de Privin, se prepară în ţară sub denumirea de Rinofug:



Este un medicament cu acţiune vasoconstrictoare puternică, care produce o intensă şi rapidă decongestionare a mucoaselor foselor nazale. Se foloseşte ca medicament sub formă de picături, în concentraţie de 1‰.

În cadrul lucrărilor pentru îmbunătăţirea metodologiei de control s-au studiat şi experimentat metodele de dozare indicate în literatura de specialitate pentru acest produs:

1) Extragerea bazei în eter, după prealabilă alcalinizare cu hidroxid de sodiu, în mediu de clorură de sodiu. După îndepărtarea eterului, baza se

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Găsit, g	Eroare, %
1	0,3040	0,3083	+1,41
2	0,2970	0,3022	+1,76
3	0,3045	0,3108	+2,06
4	0,3144	0,3165	+0,67
5	0,3044	0,3059	+0,49

poate titra direct cu acid de normalitate cunoscută sau se adaugă un exces de acid şi se titrează excesul cu hidroxid de sodiu.

2) Titrarea în mediu neapos, cu acid percloric.

3) Dozarea spectrofotometrică în ultraviolet (în special din forme condiţionate). Metoda de control din norma internă recomandă dozarea aciditătii libere cu hidroxid de sodiu, în prezenţa fenolftaleinei ca indicator, fixînd limită; în aceeaşi probă se efectuează dozarea argentimetrică prin metoda Volhard.

Bazaţi pe considerentul că titrările în mediu neapos pot fi aplicate atît în producţia industrială, cît şi în laboratoarele de control regional, s-au verificat condiţiile de dozare, îmbunătăţindu-se metodologia de lucru.

Pentru dozare se cîntăresc exact aproximativ 0,30 g substanţă şi se dizolvă într-un amestec format din 10 ml alcool metilic şi 20 ml dioxan. Se adaugă 10 ml soluţie acetat mercuric în acid acetic (3 g% g/v). Se agită şi se titrează cu soluţie de acid percloric 0,1 n la un indicator mixt (o parte albastru de metil 0,1 g% şi două părţi metiloranj 0,1% în alcool metilic — g/v —), pînă la schimbarea coloraţiei din verde în violet.

1 ml acid percloric 0,1 n corespunde la 0,02467 g $C_{14}H_{14}N_2$. HCl. Eroarea metodei nu depăşeşte ± 2%, după cum se poate vedea din tabela 1.

I. D. Buzulică: **Dozarea complexometrică a zincului în amestecurile şi vulcanizatele de cauciuc**

Foarte mulţi compuşi ai zincului au o largă utilizare în industria prelucrării cauciucului. Cu toate acestea, numai oxidul de zinc ocupă un loc important, fiind în majoritatea cazurilor un material nelipsit.

În industria cauciucului, oxidul de zinc are diferite funcţii: activator al acceleratorilor [1], ingredient activ pentru cauciucul natural, agent de vulcanizare pentru neopren şi tiocoli [2], colorant alb şi material de umplutură, bun conducă-

tor de căldură pentru toate amestecurile din categoriile de cauciucuri [3].

Pentru industria cauciucului este indicat un oxid de zinc cu următoarele caracteristici principale: conținut de 99%, greutate specifică 5,56, greutate specifică aparentă 455 g/l.

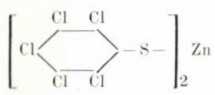
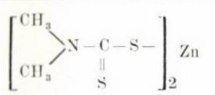
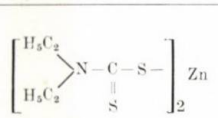
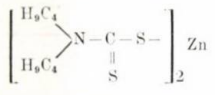
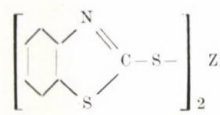
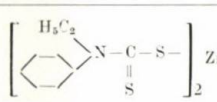
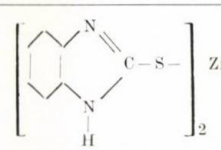
În literatura de specialitate există puține lucrări referitoare la determinarea datorită prezenței bioxidului de siliciu și a titanului, cît și duratelor de filtrare extrem de lungi, care determinau reținerea unor cantități de zinc de către precipitatele de hidroxizi.

F. Oehlmann [5] redă o metodă care se bazează pe extracția cenușii cu acid clorhidric fierbinte, separarea cantitativă a oxidului la o coloană umplută STAS 451—1952 utilizează tot metoda cu ferocianură de potasiu. Procedeul este greoi, din cauza pregătirii reactivilor.

La elaborarea standardului nostru pentru tuburile de cauciuc folosite în industria alimentară s-a considerat necesară înscrierea între condițiile tehnice și a acelora privitoare la conținutul în

Tabela 1

COMPUȘI AI ZINCULUI CU LARGĂ UTILIZARE ÎN INDUSTRIA CAUCIUCULUI

Clasa de ingredienți	Denumirea chimică	Formula chimică	Zn, %	Denumirile comerciale*
Peptizanți	Pentaclorotiofenat de zinc		10,40	Renacit IV (G)
Acceleratori de vulcanizare	Dimetilditiocarbamat de zinc		21,40	Vulkacit L (G) Methyl Zimate (V) Acc. super. 1605 (F_1) DMDCZ (F_2)
	Dietilditiocarbamat de zinc		18,19	Vulkacit LDA (G) Ethyl Zimate (V) Vulcafor ZDC (A_2) Ethasan (A_1) Acc. super. 1505 (F_1) DEDCZ (F_2)
	Dibutilditiocarbamat de zinc		13,80	Vulkacit LDB (G) Eutyl Zimate (V) Vulcafor ZNBC (A_2)
	2-mercaptobenztiazolat de zinc		16,42	Acc. rap. Z.200 (F_1) MBTZn (F_2) Vulkacit ZM (G) Cequisa ZMBT (Sp) O.X.A.F. (S_1) Zenite Special (S_2) Zetax (V) Bantex (A_1) Robac MZ.1 (A_3) Vulcafor ZMBT (A_2) Zinc Ancap (A_4)
	Etilfenilditiocarbamat de zinc		14,91	Vulkacit Pextra N (G) Vulcafor ZEP (A_2)
Antioxidanți	2-mercaptobenzimidazolat de zinc		18,00	Antioxygene ZMB (G)

* G = Farbenfabriken Bayer (R.F.G.); F_1 = Société des Usines Chimiques Rhône Poulenc (Franța); F_2 = Manufacture Landaise de Produits Chimiques (Franța); V = R. T. Vanderbilt Co (S.U.A.); Sp = General Quimica S. A. (Spania); S_1 = Naugatuck Chemical (S.U.A.); S_2 = E. I. Du Pont de Nemours et Cie (S.U.A.); A_1 = Monsanto Chemicals Ltd (Anglia); A_2 = Imperial Chemical Industries Limited (Anglia); A_3 = Robinson Brothers Ltd (Anglia); A_4 = Anchor Chemical Co. Ltd. Anglia).

oxidului de zinc în cauciuc, deși mulți autori apreciază ca pozitivă introducerea ei. Toate metodele utilizate au ca punct de pornire calcinarea unei probe de cauciuc și apoi extragerea acesteia în diferite moduri.

Metodele analitice clasice au fost simplificate, studiindu-se, printre altele, titrarea cu ferocianură de potasiu, folosind drept indicator difenilamina [4]. Au fost întîmpinate o serie de greutăți atît cu Wofatit L 150 și, în sfîrșit, dozarea volumetrică prin titrare cu ferocianură de potasiu după Urbash.

Standardul american ASTM D 297-1961 T precizează de asemenea metoda cu ferocianură de potasiu. Reactivii folosiți sînt clorura de amoniu (substanță solidă și soluție), ferocianura de potasiu și acetatul de uranil.

Pentru determinarea conținutului în oxid de zinc în produsul tehnic ca atare, zinc, dată fiind toxicitatea ridicată a acestei impurități. În acest sens, un colectiv de la Institutul de igienă și protecția muncii [6] a propus extracția cu acid acetic a cauciucului și apoi evaluarea spectrofotometrică a zincului cu ditizonat de zinc.

Dozarea complexometrică a oxidului de zinc [7,8] a sugerat autorului prezentei lucrări ideea folosirii acestui principiu în analiza cauciucului.

Tabela 2

DOZAREA ZINCULUI ÎN SULFAT DE ZINC

Nr. det.	$ZnSO_4$ cîntărit, g	Soluție luată în lucru, ml	EDTA 0,05 *M*, ml	Zinc raportat la soluție, g	Zinc, %	Eroare față de *M*
1	0,1460	10	1,10	0,0035959	24,63	−0,33
2	0,3473	10	2,65	0,00866285	24,92	−0,04
3	0,4485	5	1,80	0,0058842	25,12	+0,16
4	0,5496	5	2,10	0,0068649	25,00	+0,04
5	0,5496	10	4,15	0,01356635	24,69	−0,27
6	0,6517	10	5,00	0,0163450	25,08	+0,12
7	0,7490	5	2,85	0,00931665	24,88	−0,08
8	0,8439	5	3,30	0,01078770	25,48	+0,52
9	0,2993	10	2,35	0,0076825	25,64	+0,68
10	0,3961	10	3,05	0,0097045	24,45	−0,51
11	0,4994	10	3,80	0,0124222	24,93	−0,06
12	0,5981	5	2,25	0,00735525	24,62	−0,34
13	0,5981	10	4,55	0,01487395	24,95	+0,99
14	0,6964	5	2,75	0,00898675	25,65	+0,69
15	0,6964	10	5,15	0,01684535	24,45	−0,51

Calcul statistic

$M = 24{,}96\%$ $\quad S = \pm 0{,}1845$
$n = 15$ $\quad \alpha = 0{,}95$
$k = 14$ $\quad t_\alpha = 2{,}14$
$S_M = \pm 0{,}0475$ $\quad A = 24{,}96 \pm 0{,}174$

Tabela 3

DOZAREA ZINCULUI ÎN ACETAT DE ZINC

Nr. det.	$(CH_3COO)_2Zn$ cîntărit, g	Soluție luată în lucru, ml	EDTA 0,05 *M*, ml	Zinc raportat la soluție, g	Zinc, %	Eroare față de *M*
1	2,0012	8	5,65	0,1846985	11,52	+0,04
2	2,2523	7	5,60	0,1830640	11,60	+0,12
3	2,2523	8	6,40	0,2092160	11,50	+0,02
4	2,2523	5	3,90	0,1274910	11,32	−0,16
5	2,2523	6	4,70	0,1536430	11,37	−0,11
6	2,2523	7	5,40	0,1765260	11,20	−0,28
7	2,4698	7	5,45	0,1731605	11,32	−0,16
8	2,4698	6	5,30	0,1732570	11,68	+0,20
9	2,4398	7	6,15	0,2010435	11,70	+0,22
10	2,4398	7	6,10	0,1994090	11,68	+0,20
11	2,4398	6	5,15	0,0683535	11,50	−0,01
12	2,0000	5	3,50	0,1144150	11,47	−0,03
13	2,0000	6	4,20	0,1372980	11,45	−0,03
14	2,0000	10	7,00	0,228830	11,45	−0,03
15	2,0000	8	5,60	0,183064	11,43	−0,05

Calcul statistic

$M = 11{,}48\%$ $\quad S = \pm 0{,}0588$
$n = 15$ $\quad \alpha = 0{,}95$
$k = 14$ $\quad t_\alpha = 2{,}14$
$S_M = \pm 0{,}0152$ $\quad A = 11{,}48 \pm 0{,}0567$

În cazul în care nu se cunoaște compoziția calitativă a amestecurilor sau vulcanizatelor de cauciuc, rezultatul analizei se exprimă în procentul de zinc determinat. În felul acesta se evită o eroare provocată probabil de prezența uneia sau mai multora dintre materiile indicate în tabela 1.

Partea experimentală

Reactivii folosiți:

Soluție de complexon III 0,05 *M* (titrul determinat cu $MgCl_2$).

Acid clorhidric concentrat ($d = 1{,}19$).

Acid tartric.

Metiloranj.

Amoniac 6 *n*.

Indicator negru eriocrom T (0,1 g mojarat fin cu 10 g NaCl).

Modul de lucru

O probă de cauciuc se calcinează în creuzet într-un cuptor electric. Cenușa se dizolvă în cantitatea necesară de acid clorhidric concentrat, iar soluția obținută

Tabela 4

DETERMINAREA PURITĂȚII ACCELERATORULUI DE VULCANIZARE VULKACIT P EXTRA N DIN DOZAREA ZINCULUI

Nr. det.	Vulkacit P extra N cîntărit, g	Calcinat, g	Sol. luată pentru titrare, ml	EDTA 0,05 *M*, ml	Zinc raportat la sol. luată în lucru, g	Zinc raportat la cantitatea cîntărită, g	Zinc, %	Eroare față de *M*	Vulkacit P extra N	Eroare față de *M*	Eroare practicată
1	3,3960	0,5804	5	15	0,049035	0,49035	14,45	+0,02	97,05	+0,25	0,0004
2	3,3960	0,5804	10	29,65	0,09692585	0,48462925	14,30	−0,13	96,00	−0,80	0,0169
3	3,3960	0,5804	15	45,25	0,14792225	0,492507	14,50	+0,07	97,30	+0,50	0,0049
4	1,0203	0,1703	5	4,55	0,01487395	0,1487395	14,55	+0,12	97,50	+0,70	0,0144
5	1,0203	0,1703	10	8,95	0,02925755	0,14628775	14,37	−0,06	96,40	−0,40	0,0036
6	1,0203	0,1703	15	13,25	0,04331425	0,14726845	14,45	+0,02	97,25	+0,25	0,0004
7	0,9823	0,1679	5	4,30	0,0140567	0,1405670	14,38	−0,05	96,45	−0,35	0,0025
8	0,9823	0,1679	10	8,65	0,02827685	0,14138425	14,43	0,00	97,00	+0,20	0,0000
9	0,9823	0,1679	15	12,95	0,04233355	0,14096889	14,40	−0,03	96,00	−0,20	0,0009

Calcul statistic:

$M = 14{,}43$ $\quad S_M = \pm 0{,}0153$ $\quad t_\alpha = 2{,}30$
$n = 9$ $\quad S = \pm 0{,}0461$ $\quad A = 14{,}43 \pm 0{,}043$
$k = 8$ $\quad \alpha = 0{,}95$

Tabela 5

AMESTEC EXECUTAT PE VALȚUL DE LABORATOR

Rețeta:

Butaeril BT 308	100 g	Vulkacit DM	1
Acid stearic	2,5	Vulkacit D	0,5
Oxid de zinc	5	Sulf	3
Dibutilftalat	4	Greutatea amestecului	180 g
Ceară de petrolatum	4	Oxid de zinc (total)	5 g
R 300	60	Oxid de zinc (%)	2,78

Nr. det.	Amestec de cauciuc, g	EDTA 0,05 *M*, ml	ZnO pentru proba luată, g	ZnO, %	ZnO la cantitatea de amestec
1	2,5160	17,2	0,0700	2,785	5,01
2	3,2124	22,0	0,0895	2,785	5,01
3	1,8573	12,7	0,05168	2,793	5,025
4	2,4356	16,6	0,06755	2,78	5,00
5	2,8867	19,7	0,0802	2,775	4,99
6	2,1916	15,0	0,0611	2,79	5,02
7	3,6580	25,0	0,1017	2,78	5,00
8	2,2014	15,0	0,0611	2,775	4,99
9	3,5710	24,4	0,0994	2,783	5,005

Tabela 7

DETERMINAREA ZINCULUI ÎN PRODUSE FINITE*

Nr. crt.	Materialul	Cauciuc cîntărit, g	EDTA 0,05 *M*, ml	Zn, %	Zn, %
1	Camere de aer Goodyear 520 × 13	3,5634	27,05	2,49	3,088
2	Camere de aer Continental (R.F.G.) 670 — 13	4,0912	59,00	4,71	5,866
3	Camere de aer Continental (R.F.G.) 22 × 4 1/2	4,4281	31,00	2,29	2,84
4	Camere de aer Alliance (Israel) 670 — 15	2,0601	27,45	4,35	5,04
5	Camere de aer Veb Riesa 640 × 15	1,4160	15.15	3,497	4,34
6	Camere de aer Continental (R.F.G.) 500 — 15	1,6225	9,30	1,88	2,33
7	Camere de aer Pirelli (Italia) 500 — 14	1,3268	16,85	4,16	5,16
8	Camere de aer Dunlop (Anglia) 700 — 14	1,2865	11,35	2,89	3,58
9	Camere de aer Dunlop (Anglia) 21 — 400	1,1392	8,35	2,39	2,98
10	Anvelopă Victoria (R.P.R.) 975 — 18	2,1280	15,45	2,39	2,98
11	Anvelopă Dunlop (Anglia) 650 — 16	1,1231	7,25	2,69	3,34
12	Cameră de aer Victoria (R.P.R.) 28 — 1 1/2	1,3228	10,10	2,53	3,14
13	Camere de Aer Victoria (R.P.R.) 600 — 16	2,1614	16,45	2,50	3,09
14	Camere de aer Victoria (R.P.R.) 900 — 20	1,5422	11,75	2,50	3,09
15	Amvelopă Victoria (R.P.R.) 23 × 1 1/2	1,8529	11,15	1,98	2,45

* Pentru anvelope, încercările s-au făcut din banda de rulare.

Tabela 6

DOZAREA ZINCULUI ÎN AMESTECUL DE CARCASĂ RARĂ

Nr. det.	Cauciuc cîntărit, g	Soluție luată în lucru * ml	EDTA 0,05 *M*, ml	Zn, %	ZnO, %
1	2,1003	15	2,45	2,53	3,14
2	1,7575	15	2,05	2,54	3,16
3	1,6930	15	1,95	2,52	3,13
4	1,8228	15	2,05	2,45	3,04
5	1,7867	15	2,05	2,50	3,11
6	1,2191	15	1,35	2,42	3,02
7	1,5058	15	1,75	2,54	3,16
8	1,1801	15	1,35	2,50	3,11
9	0,6388	15	1,75	2,54	3,16
10	0,8818	15	1,00	2,57	3,20

* Soluția totală este de 100 ml.

se aduce cantitativ într-un pahar. Se diluează cu apă.

La soluția astfel obținută se adaugă circa 0,5 g acid tartric și foarte puțin metiloranj (în urme). Conținutul este neutralizat cu amoniac 6 *n* (amestec tampon). Se titrează cu o soluție de 0,05 *M* de complexon în prezența indicatorului negru eriocrom T, pînă ce culoarea virează din roșu în albastru.

1 ml EDTA 0,05 *M* corespunde la 0,0040689 g ZnO sau

1 ml EDTA 0,05 *M* corespunde la 0,003269 g Zn.

Pentru a verifica exactitatea metodei au fost efectuate dozări asupra sărurilor de zinc cu largă răspîndire (tabelele 2 și 3) și asupra unora dintre materiile pulverulente indicate în tabela 1 pentru determinarea purității (tabela 4). De asemenea s-au făcut încercări asupra probelor tehnice cu cantități dozate de oxid de zinc (tabela 5), asupra amestecurilor de carcasă (tabela 6) și, în final, pentru anvelope și camere de aer produse de Uzinele chimice-Victoria și de firme străine (tabela 7).

Metoda s-a dovedit a fi foarte exactă și simplă.

1. Frank, A., Hafner, K. și Kern, W. F. În: Kautschuk u. Gummi, **13,** nr. 12, dec. 1960, p. 392.
2. *** În: Rev. Gén. Caoutchouc, **38,** nr. 2, febr. 1961, p. 206.
3. Pria, I., Ababi, V. și Hrițcu, Z. Prelucrarea cauciucului. Ed. de stat didactică și pedagogică, București, 1961, p. 112, 113.
4. *** Progrese în industria cauciucului. I.D.T., București, 1957, p. 13.
5. Oehlmann, F. În: Plaste u. Kautschuk, nr. 5, mai 1957, p. 183—184.
6. Fastiropol, A., Răutu R. și Pastia, E. În: Standardizarea, **15,** nr. 11, oct. 1963, p. 580—584.
7. Robertson, C. M. În: Rubber Ind. & Processing, nr. 3, mart. 1957, p. 97—99.
8. Pribil, R. Complexonii în chimia analitică. Ed. tehnică, București 1961, p. 60, 241, 242, 243, 247, 252, 253, 255, 409, 410.

Informații economice

Hidrocarburi aromatice

O importantă cantitate de *o*-xilen 99% pentru fabricarea anhidridei ftalice a fost vîndută în Italia prin întreprinderea CHIM-IMPORT-București. Tratative pentru vînzări de *o*-xilen 99% au fost duse și cu firma Ciba din Elveția; s-a contractat vînzarea mai multor mii de tone de *o*-xilen romînesc. Au fost încheiate și alte tranzacții pentru *p*-xilen 98%. Tratative au fost duse cu ocazia deplasării în R.F.G. a unei delegații comerciale romînești. Cu această ocazie s-a contractat o cantitate de *p*-xilen 98% cu firma Höchst. De asemenea, s-a contractat în R.S.C. *p*-xilen 98%.

O altă hidrocarbură aromatică pusă la dispoziția exportului de către Rafinăria nr. 7 Brazi este etilbenzenul, materie primă pentru producția de polistiren. În acest an o importantă cantitate de etilbenzen a fost contractată în R. S. Cehoslovacă.

Între ultimele expedieri de hidrocarburi aromatice prin portul Constanța amintim cantități importante de xileni pentru R. P. Chineză, toluen și xilen pentru Republica Arabă Unită.

Ulei de ricin

Exportul de ulei de ricin romînesc a început în anii 1955—1956. Se părea la început că țara noastră nu poate deveni o mare producătoare și exportatoare de ulei de ricin, întrucît se știa că planta *ricinus communis*, producătoarea boabelor de ricin din care se extrage uleiul, crește cu precădere în țări cu climă caldă. Studiile minuțioase efectuate au demonstrat însă că țara noastră dispune de condițiile necesare pentru cultura intensă a ricinului.

În prezent, țara noastră se situează pe primul loc între țările producătoare de ricin din Europa, atît sub raport cantitativ cît și calitativ. Se poate afirma că uleiul de ricin romînesc este prezent în cele mai multe dintre țările europene consumatoare, precum și în unele țări din Orientul Apropiat. Între acestea se pot cita: Anglia, Franța, Elveția, Austria, R.F.G., Turcia, Liban, R.A.U.

Printre ultimele contracte pentru livrarea de ulei de ricin romînesc se poate menționa contractul încheiat cu firma Hubbe din R.F.G.

Cauciuc sintetic CAROM

După vînzările de cauciuc sintetic romînesc efectuate în Siria, U.R.S.S., și Italia, au apărut și alte contractări pentru acest produs pentru R.S. Cehoslovacă și Japonia.

Coloranți și intermediari pentru coloranți

Întreprinderea maghiară de comerț exterior Chemolimpex a contractat cumpărarea unei importante cantități de coloranți organici, acizi și direcți. Recent, gama intermediarilor pentru producția de coloranți exportați din R.P.R. a fost îmbogățită cu două produse: *p*-nitrotoluen fabricat de Combinatul chimic-Făgăraș și benzidină fabricată de întreprinderea Colorom-Codlea. Ambele produse sînt în curs de contractare în R. P. Bulgaria.

Negru de fum

Negrul de fum s-a exportat în Republica Arabă Unită și R.P. Chineză; de asemenea negrul de fum de furnal s-a exportat în Olanda.

Vaselină farmaceutică

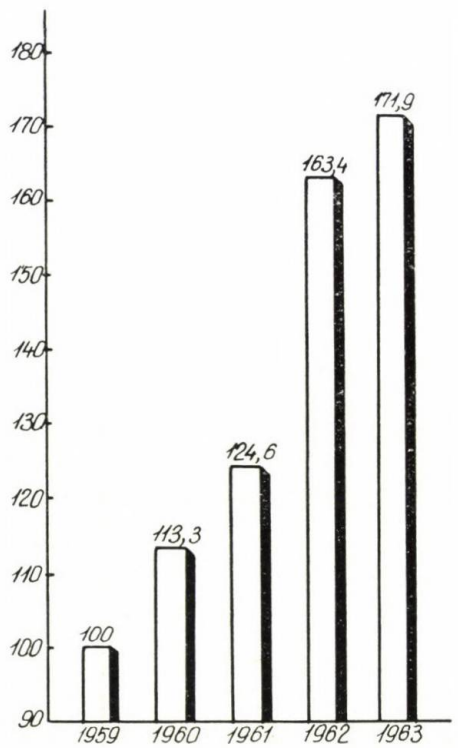
O cantitate de mai multe zeci de tone vaselină farmaceutică s-a exportat în Republica Arabă Unită și în R.S.F. Iugoslavia.

Medicamente

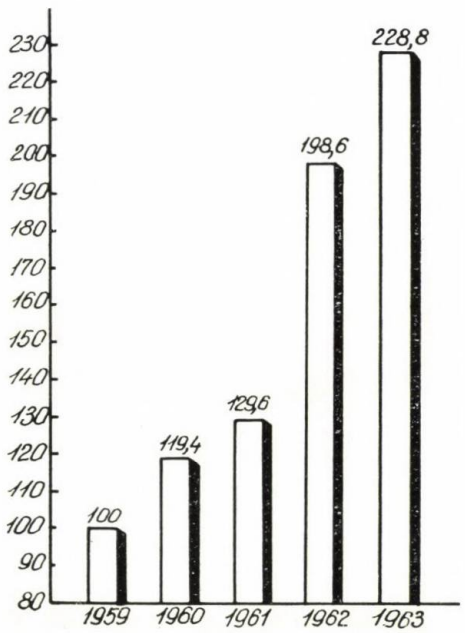
O delegație comercială romînească, care a vizitat Siria, a contractat un acord prin care s-au vîndut 16 sortimente, care cuprind substanțe și preparate chimicofarmaceutice, precum și antibiotice.

Altă vînzare de medicamente recent perfectată este pentru benzoat de sodiu farmaceutic achiziționat de firma Hempro din Belgrad.

Dinamica producției de acid sulfuric MH în R.P.R., în perioada 1960—1963 (1959=100).
(După Anuarul statistic al R.P.R. 1963).



Dinamica producției de îngrășăminte cu fosfor, P_2O_5, în R.P.R., în perioada 1960—1963 (1959=100).
(După Anuarul statistic al R.P.R. 1963)



Produse sodice

În ultimul timp au avut loc mai multe expedieri de produse sodice romînești prin portul Constanța, și anume: sodă calcinată pentru Turcia, sodă caustică pentru Port-Sudan și Liban, sodă calcinată și bicarbonat de sodiu pentru Republica Arabă Unită, sodă calcinată pentru Iordania, Italia, Argentina, Israel și R.F.G.

O altă cantitate de sodă caustică a fost contractată în R.P.U. cu firma Chemolimpex din Budapesta.

Agenția economică a R.P.R. din New Delhi a tratat, de asemenea, vînzări de produse sodice în India. Tratativele s-au concretizat prin contractul încheiat cu firma State Trading Corporation pentru livrarea de sodă caustică și sodă calcinată.

Alte contracte pentru livrări de produse sodice romînești au fost încheiate cu țări din America Latină.

Astfel, sodă calcinată romînească a fost vîndută firmei Sudaminter prin Agenția economică a R.P.R. din Buenos Aires. De asemenea, mai multe mii tone de sodă caustică romînească au fost vîndute în Brazilia.

Clorură de calciu

Acest produs se pune la dispoziția exportului de către Combinatul chimic-Borzești. Produsul a început să fie exportat începînd de la sfîrșitul anului 1963 în R. P. Ungară, R. S. Cehoslovacă, R. S. F. Iugoslavia și Republica Arabă Unită.

Măsuri pentru creșterea productivității muncii

La Combinatul chimic-Borzești au fost executate o serie de lucrări de automatizare, care nu au fost prevăzute în proiectul inițial. Astfel, s-au executat lucrări de automatizare la compresoarele de aer de la secția clor lichid. De asemenea, au fost sporite unele capacități de producție prin efectuarea de lucrări de mică mecanizare. Capacitatea de producție la instalația Detoxan a fost mărită față de capacitatea proiectată cu circa 300% și la secția monoclorbenzen cu circa 250%.

Un accent deosebit s-a pus pe recuperarea unor reziduuri de fabricație. Prin recuperarea *p*-diclorbenzenului, s-a trecut la fabricarea unor produse de larg consum, cum ar fi de pildă Odorcid și Molicid.

Toate aceste măsuri au contribuit ca la sfîrșitul anului 1963 productivitatea muncii să crească, față de anul 1962 cu 17,9%, iar față de anul 1961 cu 45,7%.

Pentru acest an s-a prevăzut ca productivitatea muncii în combinat să crească cu 42,8% față de anul 1963.

În acest scop au început să se aplice măsurile din planul tehnic. Astfel, la secția electroliză s-au pus în funcțiune încă 30 de electrolizoare, iar la secția de evaporare a leșiilor de sodă a intrat în funcțiune o nouă instalație. De asemenea, se află în curs de aplicare reconstruirea schemei tehnologice la secția de fabricare a criptodinului și montarea a încă două mori biconice la instalația de condiționare a insecticidelor, ceea ce va duce la creșterea capacității de producție cu circa 40%.

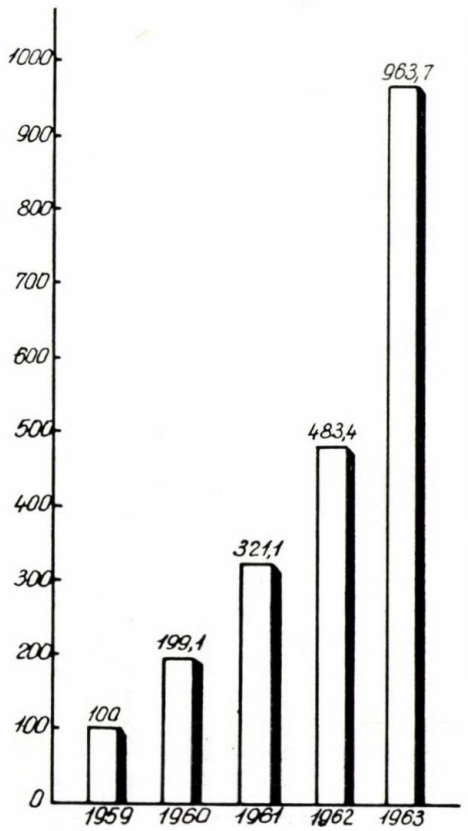
Acetilenă din gaze naturale

Specialiștii de la filiala Cluj a Institutului de fizică atomică al Academiei R.P.R., de la Icechim și Iprochim au conceput și realizat procedeul de fabricare a acetilenei din gaze naturale, care se bazează pe folosirea arcului electric, în curent continuu.

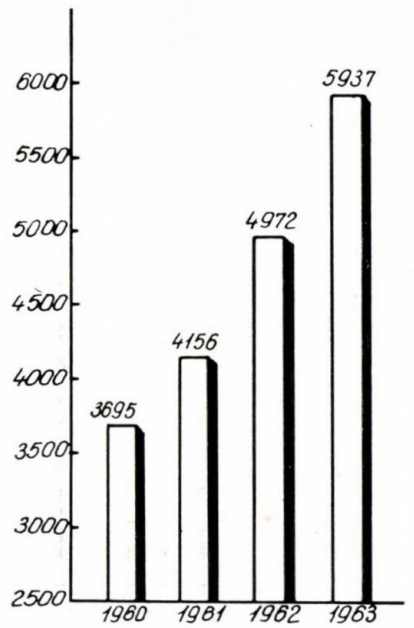
Experimentat într-o stație-pilot la Uzina Icechim și apoi într-o stație-pilot semiindustrială la Uzinele chimice-Rîșnov, acest procedeu este utilizat acum pe scară industrială într-o instalație aproape complet automatizată la Combinatul chimic-Borzești.

Realizarea acetilenei din gaze naturale, cu ajutorul arcului electric, prezintă o eficiență economică mai mare față de procedeul clasic al utilizării carbidului. În acest fel crește nu numai cantitatea de acetilenă — materie primă de bază pentru fabricarea policlorurii de vinil —, dar, totodată, prețul de cost se reduce de circa 3 ori, iar volumul de muncă fizică scade simțitor.

Dinamica producției de îngrășăminte cu azot, N, în R.P.R., în perioada 1960—1963 (1959=100).
(După Anuarul statistic al R.P.R. 1963).



Dinamica producției de coloranți organici în R.P.R. în perioada 1960—1963 (1959=100).
(După Anuarul statistic al R.P.R. 1963).



Noi sortimente de coloranți

Paleta de coloranți romînești cuprinde în prezent aproximativ 270 de tipuri, de diferite nuanțe, iar producția lor este de peste două ori mai mare, în comparație cu anul 1958.

Fabrica Getica — București și Colorom — Codlea au început să producă pe scară industrială o bună parte din cei aproximativ 30 de coloranți, pigmenți și intermediari pentru industria textilă și de pielărie, care urmează să apară în acest an. Dintre aceștia menționăm noii coloranți de tip Reliton de diferite culori pentru fibre sintetice și coloranți direcți rezistenți la lumină pentru vopsirea firelor vegetale.

Ca urmare a introducerii în fabricație a acestor noi sortimente de coloranți, pigmenți și intermediari, precum și a îmbunătățirii parametrilor de funcționare ai unor instalații, se prevede ca producția de coloranți a țării să fie în acest an cu 12% mai mare decît cea realizată în anul 1963.

Cronică

Colocviu asupra eficienței progresului tehnic

Cu ocazia aniversării a 10 ani, Facultatea de ingineri economiști de la Politehnica din Dresden a organizat la sfîrșitul anului trecut o serie de manifestări științifice. În legătură cu aceasta, Institutul de economia industriei chimice de pe lîngă facultatea menționată a organizat un colocviu cu tema « Eficacitatea progresului tehnic », la care au participat referenți din țară și străinătate.

Discuțiile au fost purtate în jurul următoarelor teme:

— « Analiza tehnico-economică la abordarea lucrărilor de cercetare », referat prezentat de H. H. S t e e g e de la Institutul de economia industriei chimice, în care s-a arătat, printre altele, necesitatea efectuării analizei tehnico-economice pentru diferite teme de cercetare.

— « Indici pentru determinarea eficienței economice a cercetării în industria chimică » a fost tema abordată de H. T r z a s k i de la Institutul de chimie Ogolnej din Varșovia. Referentul a arătat că în Polonia indicii menționați sînt folosiți și în domeniul investițiilor.

— R. M a s l o, de la Institutul de cercetări tehnico-economice al industriei chimice din Praga, s-a ocupat cu « Cîteva probleme ale luării în considerare a aspectului dinamic la analiza soluțiilor de investiții și tehnice » în care subliniază că luarea în considerare a factorului timp la analiza soluțiilor de investiție și tehnice este de o deosebită importanță pentru industria chimică, indicînd cîteva forme principale ale acțiunii acestui factor. Analizele efectuate trebuie să se bazeze pe o apreciere profundă a duratei etapelor de pregătire, a momentului de intrare în investiții și pe o evaluare a duratei pînă cînd soluțiile tehnice propuse au îmbătrînit moralicește.

— « Fluxul și acumularea de informații la efectuarea analizelor tehnico-economice ale rezultatelor de cercetare și dezvoltare » a constituit problema de care s-a ocupat K. H e y n e de la Institutul de economia industriei chimice. Referentul a subliniat rolul important pe care îl au analizele tehnico-economice la luarea unor hotărîri în întregul proces de cercetare, și proiectare. După o trecere în revistă a informațiilor economice necesare pentru luarea unor hotărîri tehnice, se discută folosirea acestor informații la analizele tehnico-economice. De asemenea se discută cîteva probleme referitoare la acumularea de informații în vederea măririi exactității și accelerării efectuării unor analize tehnico-economice.

— « Cîteva idei referitoare la noțiunea de eficiență economică pe exemplul programului pentru chimie » a fost referatul ținut de H. G. G r i m m de la Biroul științific pentru probleme tehnico-economice fundamentale ale industriei chimice din Berlin. El reprezintă o analiză sistematică a modului cum se poate determina eficiența economică a industriei chimice din R.D.G. Calculele efectuate au fost verificate în cazul producției de dederon și de îngrășăminte chimice.

Conferință internațională de chimie coordinativă

Între 7 și 11 septembrie 1964 se va ține la Viena a VIII-a conferință de chimie coordinativă, organizată de Asociația chimiștilor din Austria și patronată de International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Președintele congresului este prof. H. N o w o t n y.

Ca teme de conferință s-au prevăzut:

1. Natura legăturii chimice în combinațiile coordinative.

2. Combinații coordinative noi.

3. Noi metode și rezultate din domeniul chimiei coordinative în soluții.

Modelarea reactoarelor chimice

În cadrul filialei Academiei de Științe a U.R.S.S. din Siberia a fost creat un important centru pentru cercetări chimice utilat cu cele mai moderne instalații.

O rodnică colaborare între chimiști și matematicieni a dus la elaborarea unei metode care permite să se reducă de cîteva ori termenele de introducere a descoperirilor științifice în practica de producție. Este vorba despre modelarea matematică a reactoarelor chimice.

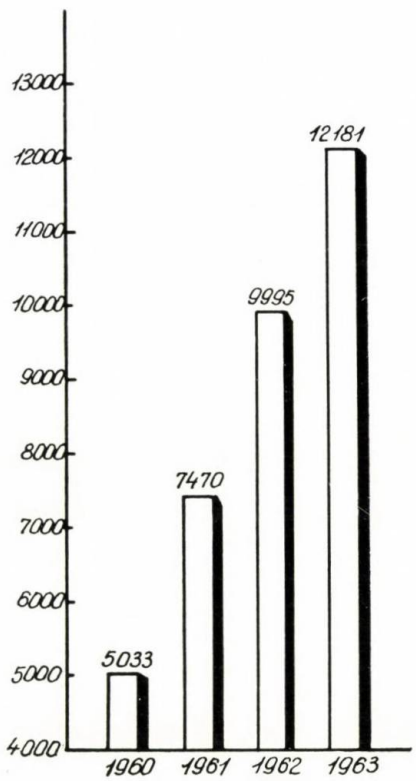
Rezultatele modelării matematice cu ajutorul mașinilor electronice analoge și numerice cu funcționare rapidă se folosesc de acum la proiectarea noilor uzine chimice de mare capacitate și se aplică la o serie de întreprinderi în funcțiune.

Cursuri internaționale de fizică teoretică

Institutul Unificat de Cercetări Nucleare a organizat la Dubna, între 25 februarie și 15 martie 1964, o nouă serie de cursuri internaționale de fizică teoretică. La aceste cursuri au participat 100 de specialiști din statele socialiste, membre ale Institutului Unificat de Cercetări Nucleare. Cursurile internaționale de fizică teoretică, organizate de Institutul Unificat de Cercetări Nucleare de la Dubna, au drept scop analizarea periodică a celor mai recente realizări din principalele centre de fizică teoretică din lume.

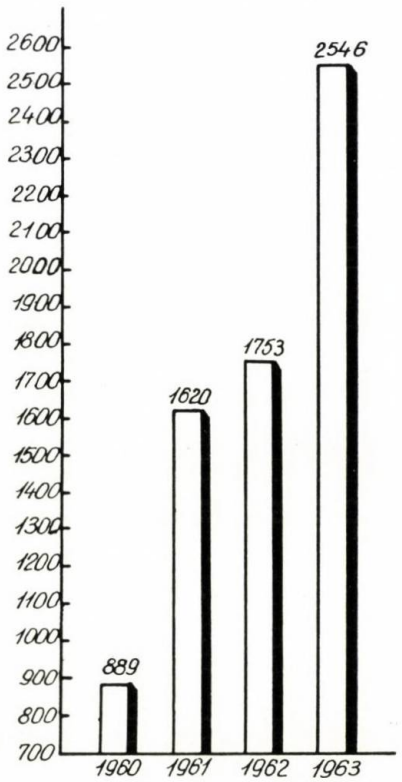
Dinamica producției de detergenți, exprimată în 20% substanță activă, în R.P.R., în perioada 1960—1963 (1959=100).

(După Anuarul statistic al R.P.R. 1963).



Dinamica producției de fibre și fire sintetice în R.P.R. în perioada 1960—1963 (1959=100).

(După Anuarul statistic al R.P.R. 1963).



Noutăţi tehnico-ştiinţifice

Din procesul de fabricaţie a bioxidului de titan prin atacul ilmenitei cu acid sulfuric rezultă soluţii reziduale de acid sulfuric diluat, conţinînd şi diverşi sulfaţi. Problema eliminării acestor soluţii reziduale chiar neutralizate cu lapte de var este oneroasă, aşa încît a reieşit necesitatea găsirii unor alte mijloace de valorificare. În acest sens, în Japonia s-a trecut la neutralizarea acestor soluţii cu amoniac, cu concentrarea soluţiei de sulfat de amoniu rezultate şi cristalizate. La începutul neutralizării, aluminiul, titanul, vanadiul şi cromul precipită sub formă de hidroxizi la un *p*H mai mic decît al fierului. Aceşti hidroxizi sînt separaţi prin filtrare. Filtratul este alcătuit dintr-o soluţie de sulfat de amoniu care conţine şi sulfaţi de fier şi de magneziu. Primul este oxidat prin barbotare de aer în timpul introducerii amoniacului, precipitînd sub formă de hidroxid feric, care se separă prin filtrare.

Filtratul este concentrat pentru a cristaliza sulfatul dublu de magneziu şi amoniu, iar apele-mame rămase după această separare sînt concentrate, obţinîndu-se un sulfat de amoniu practic pur.

★

Utilizarea crescîndă a metioninei în creşterea păsărilor, precum şi a dimetilsulfoxidului ca solvent au determinat îmbunătăţirea procedeului de fabricaţie a metilmercaptanului folosit ca materie primă la aceste două produse. Cercetări recente în S.U.A. au permis îmbunătăţirea randamentului în metilmercaptan la prepararea acestuia din metanol şi hidrogen sulfurat în proces continuu, obţinîndu-se peste 90% la o trecere, cu o selectivitate de peste 95%. Ca subproduse se formează, în principal, dimetilsulfura şi dimetileterul, care sînt recirculate. Drept catalizatori se folosesc carbonaţii metalelor alcaline sau săruri ale metalelor alcaline cu acizi ai elementelor grupei a IV-a pe suport de aluminăactivată sau pe alte materiale cu o suprafaţă specifică mare.

★

Recent a fost dat publicităţii un nou procedeu pentru fabricarea dimetilsulfoxidului, care constă din tratarea dimetileterului cu hidrogen sulfurat la temperaturi variind între 300 şi 400°C şi la o presiune de 5—8 at, în prezenţă de sulfuri metalice drept catalizator. Dimetilsulfura obţinută este oxidată în fază lichidă cu ajutorul oxizilor de azot. Randamentele obţinute conferă acestui procedeu un interes economic.

★

În industria amoniacului, pentru instalaţii de capacităţi mici variind între 60 şi 100 t/zi s-au introdus în ultimul timp o serie de perfecţionări menite să îmbunătăţească randamentele. În acest sens, trebuie menţionată înlocuirea coloanelor de sinteză mari cu reactoare mici, montate în serie, în care curentul principal de gaze primeşte înainte de a intra în reactorul următor un adaos de gaze reci, menite să preia o parte din căldura de reacţie. Această fracţionare a coloanei de sinteză într-o baterie de reactoare mici simplifică mult montajul instalaţiei, iar podul rulant nu mai este necesar. Presiunea de lucru în aceste reactoare este cea obişnuită (200—300 at). Pentru o instalaţie de 60—100 t/zi sînt necesare patru reactoare în serie. Investiţia specifică pentru o asemenea instalaţie variază între 20 000 şi 24 000 ruble/t amoniac.

★

Creşterea producţiei de detergenţi pe plan mondial a determinat elaborarea unor procedee continue de sulfonare. Printre cele mai moderne instalaţii din această categorie este de remarcat o instalaţie realizată în Franţa, cu o capacitate de producţie de 2 200 t/an, montată în aer liber, care ocupă o suprafaţă de 3×6 m, în această suprafaţă fiind inclus şi evaporatorul de trioxid de sulf lichid stabilizat. În această suprafaţă nu sînt incluse instalaţiile de neutralizare. Instalaţia poate lucra în condiţii de eficienţă echivalente şi la o capacitate de 50% din cea nominală. Ea este echipată cu aparate de măsură şi control care permit o automatizare totală, dar poate fi condusă şi manual. Utilajul-cheie al acestei instalaţii este un reactor vertical în film, care nu are nici un organ în mişcare (agitator sau amestecător), fapt care duce şi la un consum redus de energie electrică. Întreaga instalaţie este confecţionată din oţel inoxidabil. Punerea în funcţiune a instalaţiei pentru atingerea parametrilor de regim durează 10—15 min. Folosirea trioxidului de sulf stabilizat ca agent de sulfonare evită răspîndirea de noxe în atmosferă. În această instalaţie se pot sulfona dodecilbenzenul, alcoolul laurilic sau tridecilbenzenul.

O altă instalaţie de sulfonare continuă folosind reactoare succesive a fost realizată în Italia. Această instalaţie poate utiliza ca agent de sulfonare fie oleumul, fie trioxidul de sulf. În această instalaţie produsul destinat sulfonării este adăugat continuu în oleum în condiţii de agitare foarte intensă, care asigură o dispersie omogenă a produsului. Între reactoare, masa de reacţie este trecută prin răcitoare care preiau succesiv căldura de reacţie. Reacţia de sulfonare decurge în general la temperaturi sub 50°C. După sulfonare, care decurge cu un randament de 92—95%, masa de reacţie este introdusă într-o instalaţie de diluare, în care se adaugă o cantitate de apă în aşa fel încît acidul sulfuric epuizat să aibă o concentraţie de peste 80% ca să poată fi transportat în conducte de oţel obişnuit. După diluţie masa de reacţie este răcită cu ajutorul unui schimbător de căldură, şi apoi introdusă continuu într-un separator, de unde acidul sulfonic format este separat şi trimis la o instalaţie continuă de neutralizare. În tot timpul procesului temperatura este astfel stabilită încît nu au loc modificări de culoare a produsului. Conţinutul de sulfat de sodiu în produsul neutralizat este constant şi nu depăşeşte 20%. Pentru o producţie de 200 kg substanţă activă/h întreaga instalaţie necesită o suprafaţă de 30 m² şi o înălţime de 3 m. La această capacitate consumul de utilităţi este următorul:

— apă de răcire de + 20°C 6 m³/h;
— energie electrică 16 kWh;
— manoperă un operator.

În cazul folosirii de trioxid de sulf ca agent de sulfonare procedeul prezintă în plus următoarele avantaje;

— nu mai apare acid sulfuric rezidual;
— cantitatea de sulfat de sodiu din detergent este minimă;
— se pot sulfona atît alcanii cît şi alcoolii graşi.

Reactoarele folosite în acest caz permit o difuziune foarte fină a trioxidului de sulf gaz în produsul destinat sulfonării, eliminîndu-se astfel supraîncălzirile locale. Un alt avantaj al reactoarelor este realizarea unei suprafeţe mari de schimb de căldură, comparativ cu volumul acestora. După sulfonare masa de reacţie este supusă unei dezaerări, şi apoi neutralizată într-o instalaţie continuă. Pentru 100 kg detergent se realizează în instalaţia descrisă următoarele consumuri specifice de materii prime şi utilităţi:

dodecilbenzen	72 kg
sulf pentru trioxid de sulf	11 kg
hidroxid de sodiu (100%)	13 kg
apă de răcire la + 20°C	7 m³
energie electrică	45 kWh
manoperă	un operator.

Tărîţa rămasă de la decorticarea orezului a găsit o interesantă utilizare în agricultură şi în zootehnie în S.U.A. În cazul în care este folosită ca adaos de nutriţie în hrana animalelor, se elimină mai întîi crusta silicioasă pe care o conţine, şi apoi hidraţii de carbon rămaşi se supun amonizării. Fixarea azotului pe tărîţă sub forma unui produs netoxic şi în acelaşi timp stabil, care să rămînă tot timpul depozitării, a constituit iniţial o dificultate.

În cazul în care tărîţa de orez se foloseşte ca îngrăşămînt, eliminarea silicei nu este necesară, în schimb procesul de amonizare este necesar.

O primă uzină pentru amonizarea tărîţei de orez cu o capacitate de producţie de 150 t/săptămînă a fost pusă în funcţiune în anul 1963. Această instalaţie îşi va mări în curînd capacitatea de producţie la 1 000 t/săptămînă. Procedeul de fabricaţie constă în măcinarea tărîţei şi în introducerea acesteia într-un reactor cu manta încălzit cu abur, în care are loc amonizarea, sub presiune. După amonizare, tărîţa se supune unei cerneri fine pentru a elimina silicea eliberată în timpul măcinării, sub forma unei pulberi foarte fine. Silicea rezultată poate fi folosită la fabricarea silicatului de sodiu.

★

Un nou procedeu de depunere a politetrafluoretilenei pe metal, care s-a dovedit a fi mai avantajos decît cel prin pulverizare sau prin folosirea unui pat fluidizat, a fost recent pus la punct în S.U.A. Noul procedeu evită pierderile mari de polimer care rezultă în procedeul prin pulverizare şi permite tratarea unor piese de formă complexă care nu ar putea fi acoperite nici prin procedeul în pat fluidizat.

Noul procedeu constă din depunerea electrolitică a unei suspensii coloidale de politetrafluoretilenă pe o piesă metalică, care are rolul de anod.

Instalaţia este extrem de simplă şi nu necesită decît respectarea strictă a condiţiilor de lucru. Piesele metalice care urmează a fi teflonizate sînt mai întîi sablate, şi apoi imersate într-o soluţie de acid clorhidric 10%, spălate cu apă şi ulterior cu apă demineralizată. Piesa astfel pregătită este introdusă la anodul instalaţiei de depunere electrolitică. Dacă se lucrează la tensiuni variind între 20 şi 50 V, este suficient să treacă prin sistem un curent timp de cîteva secunde. Piesa acoperită cu teflon este apoi scoasă din baie, uscată şi supusă unui proces de coacere la temperaturi variind între 370 şi 400°C.

Baia de electroliză conţine 30% suspensie coloidală de teflon 41BX, 2,5—6% faţă de acesta, acid perfluoroctanoic şi o mică proporţie de pigment încărcat negativ.

O importanţă deosebită în obţinerea unei pelicule continue, aderente şi fără porozitate, o au următorii factori: densitatea de curent, dimensiunile particulelor de polimer, concentraţia acestuia, folosirea unui agent emulgator etc. Dintre toţi agenţii folosiţi ca adjuvanţi în scopul obţinerii unor depuneri suficient de groase fără să se formeze crăpături, acidul perfluoroctanoic a dat pînă acum cele mai bune rezultate. O importanţă deosebită o au şi temperatura şi durata coacerii, precum şi scoaterea piesei din baia de electroliză după depunere, întrucît depozitul format nu este încă aderent şi poate fi spălat chiar de electrolit. S-a încercat folosirea de diverse produse menite să îmbunătăţească aderenţa depunerii înainte de coacere, printre care etilenpropilenă fluoruratâ, fără să se obţină îmbunătăţiri sensibile.

Depozitele de politetrafluoretilenă obţinute prin acest procedeu constituie o nouă cale de înlocuire a oţelurilor antiacide în confecţionarea utilajelor chimice care funcţionează în medii puternic corosive.

★

Pentru vopsirea fibrelor şi imprimarea peliculelor de polipropilenă în Anglia s-a pus recent la punct un procedeu care permite folosirea coloranţilor uzuali, renunţîndu-se astfel la necesitatea folosirii unor coloranţi speciali. Noul procedeu prezintă şi avantajul că nu mai este necesară modificarea polipropilenei în sensul încorporării de ioni metalici, de răşini sau de alţi polimeri în polipropilena topită destinată fabricării de filme sau de pelicule, aşa cum o cer procedeele actuale. Noul procedeu constă în folosirea unor compuşi organici polifuncţionali, care difuzează în fibre sau în filme de polipropilenă. Aceşti compuşi fac să apară pe polimeri grupe polare şi ionice pe care se fixează coloranţii prin legături ionice şi covalente. Coloranţii astfel fixaţi rezistă la operaţiile de albire, de degresare la sec, precum şi la tratamente cu soluţii alcaline calde.

Faţă de procedeul de bază al vopsirii fibrelor de polipropilenă au fost introduse cinci feluri de modificări. Fiecare dintre acestea se referă la introducerea unei anumite grupe funcţionale care reacţionează cu o anumită clasă de coloranţi.

Introducerea unor compuşi din grupa I permite utilizarea de coloranţi de sulf, de coloranţi de cuvă sau de coloranţi pe bază de naftoli. Grupa a II-a permite folosirea de coloranţi acizi şi de coloranţi de cuvă. Grupele a III-a şi a IV-a permit folosirea de coloranţi cationici şi dispersaţi, iar grupa a V-a permite folosirea de coloranţi anionici, cationici şi neionici.

În funcţie de natura colorantului folosit proporţia de adjuvant variază între 0,5 şi 3% din acesta.

Prin acest tratament prealabil vopsirii se mai remarcă şi alte avantaje, ca îmbunătăţirea stabilităţii la căldură a polipropilenei tratate şi îmbunătăţirea rezistenţei la flacără.

★

Pentru îmbunătăţirea rezistenţei la coroziune a oţelurilor ordinare, un nou procedeu realizat în Anglia acoperă suprafaţa acestora cu aluminiură de nichel, aplicată cu ajutorul unui jet de plasmă. Aluminiura de nichel se prezintă sub forma unei pudre alcătuite din particule de aluminiu de mare puritate, acoperite cu un strat subţire de nichel. Prin trecerea acestor particule printr-o flacără între cei doi constituenţi are loc o reacţie exotermă, obţinîndu-se un compus care se aliază cu cele mai multe metale, fără să fie necesară tratarea preliminară a suprafeţei acestora.

După protejarea metalelor cu aluminiură de nichel stratul format îşi păstrează structura şi aderenţa pînă la 1 650°C. Plăci de oţel astfel protejate pot fi încălzite în mod repetat la temperaturi de 1 000°C şi cufundate apoi în apă rece, fără ca stratul protector să se deterioreze.

★

Un nou aliaj de tantal cu calităţi mecanice superioare are următoarea compoziţie: tantal 90%, wolfram 8% şi hafniu 2%. Acest aliaj prezintă la temperatura de 1 500°C calităţi mecanice superioare cu 400% faţă de tantalul pur, cu 25% faţă de aliajele refractare obişnuite ale tantalului şi cu 10% faţă de wolfram. În afară de aceste avantaje, noul aliaj prezintă şi avantajul că este la fel de uşor uzinabil ca şi tantalul. În timpul sudării, acest aliaj trebuie ferit de contactul cu aerul pentru a se evita oxidarea.

★

Anul acesta va intra în funcţiune în S.U.A. o nouă instalaţie de fabricare a nitrilului acrilic pornind de la propilenă în loc de acetilenă. Nitrilul acrilic produs în această instalaţie va fi utilizat la fabricarea nitril-cauciucului.

★

O instalaţie pentru fabricarea bioxidului de sulf lichid foloseşte metode de separare a acestuia din gazele de ardere prin condensare. Gazele conţinînd 6,5—7% SO_2 şi 0,1—0,2 g/m³ apă sînt comprimate mai întîi într-un compresor la 5,5 ata, şi apoi răcite într-un răcitor, la temperatura apei de răcire. Gazele sînt răcite în continuare într-un schimbător de căldură răcit cu bioxid de sulf lichid şi apoi într-un nou răcitor, unde ajung la temperatura de circa — 22°C. De aici, urmele de apă se condensează şi se separă. Gazul este răcit în continuare la — 29°C într-un răcitor cu amoniac. În aceste condiţii bioxidul de sulf se colectează în fază lichidă. Gazele reziduale rămase după lichefierea majorităţii bioxidului de sulf conţinut sînt răcite în continuare la temperaturi de —62 pînă la — 64°C pentru lichefierea ultimelor urme de bioxid de sulf existente. Gazul epuizat are un conţinut de bioxid de sulf de sub 0,7%. Instalaţia descrisă are o capacitate de producţie de 25—30 t bioxid de sulf lichid.

★

Conţinutul în impurităţi al bioxidului de sulf obţinut este următorul: 0,09% greutate apă, 0,04% greutate bioxid de carbon şi 0,002% greutate acid sulfuric. Energia electrică consumată este de 600 kWh/t bioxid de sulf lichid. Oprirea instalaţiei pentru curăţare şi verificare se face o dată la şase luni.

documentare

PROCESE ŞI APARATE

Transferul de căldură prin metale lichide. Descrierea unei instalaţii experimentale. Metalele cu puncte de topire joase, aşa-numitele « metale lichide », pot fi folosite ca fluid « purtător de căldură » pentru răcirea reactoarelor nucleare, deoarece au un punct de fierbere ridicat, ceea ce permite utilizarea lor la temperaturi înalte, şi sînt capabile să extragă fluxuri termice mult mai ridicate decît un alt fluid, pentru aceeaşi putere de pompare şi aceeaşi diferenţă de temperatură între suprafaţa încălzită şi fluid. Utilizarea lor ridică însă numeroase probleme de coroziune, de activare sub iradiere, de reactivitate chimică cu apă şi aer, de cunoaştere a legilor de transfer de căldură, ceea ce necesită încercări variate.

Se descrie o instalaţie experimentală cu sodiu lichid (sau cu aliaj sodiu-potasiu) destinată cercetărilor asupra pompării, coroziunii dinamice, punerii la punct a aparatelor destinate funcţionării circuitelor de sodiu lichid şi studiilor de transfer de căldură. Se indică cîteva rezultate obţinute cu o celulă pentru studiul transferului de căldură care a permis realizarea unor fluxuri de căldură de ordinul celor obţinute în reactoarele nucleare. Rezultatele obţinute sînt comentate şi comparate cu cele ale altor cercetători.

(Brachet, M. **Ind. chim. belge, 29, nr. 1, ian. 1964, p. 23—34).**

Dimensionarea unui reactor pentru o reacţie omogenă în fază lichidă. În articol se arată posibilităţile de a deduce din încercări de laborator o ecuaţie de viteză de reacţie pentru reacţii omogene în fază lichidă, cu ajutorul căreia se pot face preziceri asupra montării şi dimensionării unei instalaţii industriale. Ecuaţia trebuie să redea bine rezultatele cercetărilor în domeniul studiat ca să poată fi extrapolată la condiţiile care vor exista pe scară industrială.

(Berwald, S. şi Lucas, K. **Chem. Techn., 16, nr. 2, febr. 1964, p. 65—69).**

Termodinamica ireversibilă — o scurtă privire de ansamblu. După ce se discută extinderea termodinamicii clasice la procese ireversibile, se tratează aplicarea termodinamicii ireversibile la fenomene de transport şi la cinetica chimică.

În final se arată cîteva lucrări noi referitoare la probleme neliniare.

(Storey, C. **Brit. Chem. Engng., 9, nr. 3, mart. 1964, p. 164—165).**

Fluidizarea materialelor polidisperse. I. Consideraţii teoretice asupra segregării unui amestec de particule de densitate egală. Pe baza observaţiilor proprii, precum şi a datelor din literatura de specialitate s-au dedus o serie de expresii matematice, utilizabile în studiul segregării particulelor polidisperse de densitate egală, într-un strat fluidizat.

S-au definit următorii parametri: coeficientul de segregare K_R, coeficientul de segregare totală K_R^0 şi criteriul de segregare R.

Autorii au urmărit ca relaţiile care exprimau datele experimentale să fie pe cît posibil simplificate.

(Neuzil, L. **Collect. czechoslov. chem. Commun., 29, nr. 3, mart. 1964, p. 571—578).**

Regenerarea schimbătorilor de ioni dintr-un pat mixt cu ajutorul procedeului patului mobil. În mod curent, epurarea apelor cu ajutorul schimbătorilor de ioni se realizează în pat mixt de anionit şi cationit. Regenerarea schimbătorilor de ioni aflaţi într-un pat mixt implică unele dificultăţi, legate de necesitatea separării prealabile a celor două tipuri de răşini într-un curent ascendent de apă şi de reamestecarea acestora după regenerare. Utilizarea unei scheme care înlocuieşte regenerarea statică printr-un sistem cu pat mobil poate duce la avantaje considerabile în exploatare.

Se dau schemele tehnologice ale instalaţiilor cu regenerare în pat mobil şi se arată că tehnica propusă poate fi aplicată cu succes pentru purificarea apelor folosite în tehnica nucleară.

(Platzer, R. şi Delachanal, M. **Chim. et Ind., Génie Chimique, 91, nr. 2, febr. 1964, p. 33—38).**

Timpul de funcţionare optim din punctul de vedere economic al aparaturii chimice. Problema determinării timpului optim de funcţionare a aparaturii chimice reprezintă o problemă normală a regimului uzinal şi a întreţinerii economice a acesteia. Ea are un rol important atît pentru aparatele în funcţiune cît şi pentru cele în curs de proiectare.

Autorii prezintă unele relaţii dintre timpul de funcţionare şi mărimea optimă a şarjelor, aspecte ale timpului optim de funcţionare a aparatelor cu productivitate descrescîndă, consideraţii asupra optimizării timpului de reţinere şi de funcţionare în tehnica reactoarelor. În încheiere se discută aspectul timpului optim de funcţionare a instalaţiilor complete.

(Kölbel, H. şi Schulze, **J. Chemiker Ztg./Chem. Apparatur, 88 nr. 4, 20 febr. 1964, p. 115—122).**

Detector prin chemisorbţie pentru oxigen. Se descrie un detector pentru oxigen, constînd dintr-o triodă cu filament de wolfram, a cărui funcţie de lucru depinde de cantitatea de oxigen chemisorbit. După încălzire timp de 5 s la 2 300°K, filamentul este lăsat să se răcească la 1 400°K; timpul necesar pentru ca curentul de emisie electronică să cadă la un nivel determinat — de obicei 10^{-10} A — este o măsură a presiunii oxigenului ambiant. Aparatul detectează oxigen pînă la 10^{-11} torr şi este insensibil la azot pînă la raporturi N_2/O_2 de 10: 1.

(Collins, D. J. şi Hoenig, S. A. **Rev. Sci. Instr., 35, nr. 1, ian., 1964, p. 15—16).**

Alarma şi instrumente de alarmă în industria chimică. (Walter, L. **Brit. Chem. Engng., 9, nr. 3, mart. 1964, p. 166—171).**

Viteza de răcire într-un cristalizor cu funcţionare discontinuă. (Nývlt, J. şi Václavů, V., **Chem. Průmysl, 14 (39), nr.2, febr. 1964, p. 79—81).**

Un control economic al temperaturilor în industria chimică. (Lefebvre, J. **Chim. et Ind., 91, nr. 1, ian. 1964, p. 65—67).**

CHIMIE FIZICĂ

Cu privire la structura şi proprietăţile de adsorbţie ale zeolitului J. Autorii studiază comparativ structura şi proprietăţile de adsorbţie ale zeolitului J, sodalitului, hidrosodalitului şi nozeanului. Spre deosebire de nozean şi sodalit, care nu adsorb practic apa, şi de hidrosodalit, care adsoarbe cantităţi mici de apă după încălzire în vid, zeolitul J poate adsorbi pînă la 18% apă (în raport cu greutatea probei în prealabil anhidrizate); alte substanţe ca N_2, Ar, C_4H_9OH se adsorb în cantităţi minime.

S-a precizat că stabilirea lentă a echilibrului de adsorbţie în cazul zeolitului J este legată de difuziunea încetinită a

moleculelor prin ferestrele hexagonale ale moleculelor de oxigen care duc la golurile cubooctaedrice ale rețelei cristaline a acestui zeolit.

(Jdanov, S. P., Buntar, N. N. și Egorova, E. N. **Dokl. AN SSSR, 154, nr. 2, febr. 1964, p. 419—422**).

Relația între disimetria liniilor de rezonanță magnetică nucleară și anumiți parametri structurali. Se urmărește stabilirea unei relații între disimetria liniilor de rezonanță magnetică nucleară și parametrii structurali care se referă la centri paramagnetici. În acest scop se folosește ca funcție al treilea moment, mărime care depinde nu numai de distanțele care separă centrul magnetic de nucleul în rezonanță, ci și de valoarea medie a momentului magnetic al centrului paramagnetic, fiind, în consecință, funcție de temperatură și de cîmpul magnetic director aplicat.

Expresia teoretică a acelui de-al treilea moment a fost calculată pe baza unei metode statistice, făcînd media diferitelor fluctuații ale cîmpului la locul nucleului în rezonanță. S-a observat influența asupra celui de-al treilea moment, a interacțiunii dipolare a nucleelor cu centrele paramagnetice. În cazul unui model simplu, s-a constatat că din determinarea simultană a celui de-al treilea moment și a celui de-al doilea moment se pot stabili doi parametri structurali, cu ajutorul spectrelor luate pe eșantioane policristaline.

Se arată cîteva cazuri la care se poate aplica expresia celui de-al treilea moment.

(Van Tiggelen, P. J. **Canad. J. Chem., 42, nr. 2, febr. 1964, p. 246—259**).

Determinarea constantei de disociere electrolitică a acidului fluorhidric la 25°C pe baza măsurătorii conductibilității. Autorii au determinat pe cale experimentală dependența de concentrație a conductibilității echivalente a fluorurii de sodiu în soluție apoasă la 25°C, stabilind valoarea-limită a acestei conductibilități $\Lambda_{0,NaF} = 105{,}42\ ohm^{-1}\cdot cm^2$. La 25°C, mobilitatea ionului fluorură a fost $\mu_{0,F} = 53{,}31\ ohm^{-1}\cdot cm^2$. Pe baza măsurătorilor de conductibilitate în soluții apoase diluate de acid fluorhidric s-a determinat, în conformitate cu teoria lui Debye-Hückel, constanta de disociere termodinamică a echilibrului $HF \rightleftarrows H^+ + F^-$, la 25°C, obținîndu-se valoarea $K_1 = (6{,}16 \pm 0{,}02)\cdot 10^{-4}$. La soluții de concentrații mai mari de 0,001 mol/l trebuie să se țină seamă, în afară de disocierea electrolitică propriu-zisă, și de alte procese care se produc în soluție.

(Erdey-Gruz, T., Majthényi, L. și Kugler, E. **Magyar Kémiai Folyóirat, 69, nr. 2, febr. 1964, p. 68—73**).

Proprietățile termodinamice ale compușilor metalelor de tranziție și ale complecșilor coordinativi. III. Căldurile de formare a unor complecși ai metalelor bivalente Mn-Zn. Căldurile de formare a complecșilor octaedrice coordinați ai liganzilor oxigenați și azotați se încadrează în relațiile: $-U = C_L + I - n_e\Delta_L$, respectiv: $-U = C_L + I + n_t\gamma_L - n_e\Delta_L$, în care I este potențialul de ionizare ($I_1 + I_2$) al atomului, C_L, Δ_L și γ_L — constante, dependente de ligand, iar n_t și n_e — numărul electronilor 3 d în orbitalii t_{2g} și e_g. Pentru liganzii oxigenați $\Delta_L \sim \Delta_s$ (factorul spectroscopic de scindare a ligandului), iar pentru liganzii azotați $\Delta_L + \gamma_L \sim \Delta_s$. Factorul Δ_L este numeric egal cu 6 kcal/at pentru un ion central cu șase atomi de azot în sfera interioară.

(Schnit, G. C. A. **Rev. Trav. Chim., 83, nr. 1, ian. 1964, p. 5—20**).

Influența reciprocă a grupelor atomice în moleculele care conțin atomi grei și sisteme de legături π.

(Sorîghin, P. P., Petuhov, V. A. și Stoliarova, L. G. **Dokl. AN SSSR, 154, nr. 2, ian. 1964, p. 441—444**).

Termodinamica și structura soluțiilor neapoase de electroliți. IV. Termodinamica și structura soluțiilor concentrate de rodanură de tetrabutilamoniu în benzen după date din măsurători tensimetrice.

Mișcenko, K. P. și Poltoraţki, G. M. **J. strukt. himii 5, nr. 1, ian. 1964, p. 23—28**).

Relații între rezonanța de spin electronic și semiconductanța în ftalocianine.

(Harrison, S. E. și Assour, J. M. **J. Chem. Physics, 40, nr. 2, ian. 1964, p. 365—370**).

CINETICĂ ȘI CATALIZĂ

Aplicații la sinteză ale catalizatorilor metalici activați. XXIV. Desulfurarea sulfonelor. Pe baza unor observații calitative existente în literatura de specialitate asupra faptului că sulfonele sînt mai rezistente la desulfurare catalitică cu nichel-Raney decît sulfurile și sulfoxizii corespunzători, autorii au încercat să dovedească această rezistență pe cale experimentală. În acest scop au examinat rezistența la desulfurare a difenilsulfurii, difenilsulfoxidului și difenilsulfonei, în condiții identice de preparare a catalizatorului și de reacții. Rezultatele obținute au dovedit că sulfoxizii sînt numai cu puțin mai rezistenți la desulfurare decît sulfurile, pe cînd sulfonele sînt considerabil mai rezistente.

Totodată s-a studiat desulfurarea benzo-[*b*]-tiofen-3 (acid carboxilic)-1, 1-bioxidului cu cobalt-Raney. Amestecul de acizi rezultat a fost separat pe cale cromatografică, obținîndu-se acid benzo-[*b*]-tiofen-3-carboxilic, acid 2-fenilpropionic, acid fenilacetic și un acid labil, neidentificat, cu p.t. = 130—131°C.

Izolarea acidului benzo-[*b*]-tiofen-3-carboxilic permite presupunerea că adsorbția pe suprafața metalului are loc prin atomi de oxigen și că ruperea legăturilor sulf-oxigen dă compusul cu sulf menționat. De aici se deduce că dezoxigenarea este prima etapă în desulfurarea sulfonelor.

(Badger, G. M., Chenychit, P. și Sasse, W. H. F. **Austral. J. Chem., 17, nr. 3, mart. 1964, p. 371—374**).

Mecanismul formării produșilor secundari la cracarea etanului. Se studiază natura și mecanismul formării produșilor secundari la cracarea termică a etanului la etilenă, la 800—890°C și 90 mm col. Hg, în reactor cu turbulență, în prezență de C_2H_4 și C_2H_2 marcate. Ca agent purtător de căldură se folosește praful de cuarț. Se dau valorile kt (k — constanta de viteză a reacției sumare, t — timpul de contact) la 800—898°C: (0,07—1,15) și compoziția în procente volumare pe același interval de temperatură (etan 88,2—29,8; etilenă 6,1—34,30, hidrogen 5,4—33,7, metan 0,3—2,3, acetilenă 0—0,367, propan 0—0,044, propilenă 0—0,183, butan 0—0,043, butene 0—0,02, butadienă 0—0,283). În proces rezultă și cocs.

Hidrocarburile C_3H_8 și C_4H_{10} se formează la recombinarea radicalilor metilici și etilici; C_3H_6 și C_4H_8 rezultă prin descompunerea radicalilor C_4H_9 formați din C_2H_5 și C_2H_4; C_4H_6 se formează din două molecule de etilenă. Sub 850°C, rolul principal îl are reacția de formare a metanului. Nu are loc hidrogenarea etanului. Se dau scheme pentru formarea și dispariția radicalilor și a produselor de cracare.

(Brodskii, A. M., Kalinenko, R. A., Lavrovski, K. P. și Șevelkova, L. V. **Kin. i. kataliz., 5, nr. 1, ian.-febr., 1964, p. 49—59**).

Cinetica deshidratării etanolului în fază gazoasă în flux. Ecuații cinetice. Pentru deshidratarea etanolului în fază de vapori, la 100—400°C, pe catalizatori de alumină sau silice-alumină, se propune secvența de reacții:

$$2C_2H_5OH \overset{K_1}{\rightleftharpoons} (C_2H_5)_2O + H_2O \overset{K_2}{\rightleftharpoons} 2\,C_2H_4 + H_2O$$

pentru care se calculează, din date termodinamice, ecuațiile de echilibru:

$$\log K_1 = \frac{1\,097}{T} + 0{,}613 - 0{,}066\,M_0$$

$$\log K_2 = -\frac{5\,865}{T} + 12{,}56 + 0{,}43\,M_0$$

în care: $$M_0 = \ln\frac{T}{298{,}2} + \frac{298{,}2}{T} - 1$$

Ecuații cinetice pentru reacții consecutive de ordinul II descriu satisfăcător procesul. Constantele cinetice sînt calculate pe baza ecuațiilor diferențiale pentru procese complexe și depind de natura catalizatorului.

(Kolesnikov, I. M. și Pancenkov, G. M. **J. fiz. himii, 38, nr. 1, ian. 1964, p. 96—101**)

Hidrogenarea di-*n*-propilvinilacetilenilcarbinolului pe catalizatori de platină şi paladiu. În prezenţă de negru de platină, di-*n*-propilvinilacetilenilcarbinolul adiţionează uşor şase atomi de hidrogen, obţinîndu-se astfel alcoolul saturat: dipropilbutilcarbinolul. Pe catalizatorul de paladiu, însă, hidrogenarea avansează numai pînă la compusul alchenic, adiţionîndu-se numai patru atomi de hidrogen. Primii doi atomi de hidrogen se adiţionează practic numai la tripla legătură, formînd astfel, cu un randament de pînă la 98,66%, derivatul dienic cu legături duble conjugate. Ceilalţi doi atomi de hidrogen se adiţionează la carbinolul cu duble legături conjugate, izolat, la fiecare dintre aceste duble legături.

(Boroda, T A., **Ukr. him. jurn., 30, nr. 2, febr. 1964, p. 198–200).**

Controlul catalitic al depunerii de carbon la reformarea hidrocarburilor în stare de vapori. Gaze comprimate cu conţinut de hidrogen, adecvate pentru sinteza amoniacului şi a metanolului, pot fi obţinute economic prin reformarea vaporilor de hidrocarburi la presiune înaltă. Folosirea catalizatorului de reformare KSR-3, recent dezvoltat, permite obţinerea hidrogenului dintr-o serie mare de hidrocarburi vaporizabile, la presiune înaltă, într-un cuptor de reformare obişnuit, fără să fie necesar un adaos de cantităţi mari de abur, în vederea împiedicării depunerii de carbon. Catalizatorul prezintă bune proprietăţi de activitate de reformare. Rezultatele obţinute la încercările de lungă durată într-un cuptor tubular au arătat că îmbătrînirea lui se încadrează în limitele admise pentru producţia industrială.

(Fox, J. M. şi Yarze, J. C. **Ind. Chemist., nr. 2, febr. 1964, p. 65–69).**

Reducerea catalitică a nitroderivaţilor aromatici. XIII. **Cinetica şi mecanismul reducerii nitrobenzenului pe paladiu.** Pentru a lămuri mecanismul reacţiei de reducere catalitică a nitrobenzenului pe negrul de paladiu, în mediu neutru de apă – alcool, autorii au studiat cinetica de reducere a nitrobenzenului, a produselor intermediare, cît şi a amestecurilor binare ale acestora; studiul potenţiometric al catalizatorului a permis stabilirea cantităţilor de hidrogen de pe suprafaţa acestuia în timpul procesului de reducere. S-a constatat că o variaţie a concentraţiei nitrobenzenului între 0,1 şi 0,3 g nu are nici o influenţă asupra vitezei de reacţie în domeniul staţionar al curbei cinetice, ceea ce arată că reacţia este de ordinul zero în raport cu substanţa supusă procesului de reducere.

Datele obţinute, şi anume absenţa unui minim pe curba cinetică de reducere a nitrobenzenului, cît şi a unor domenii cu viteză mai mică la sfîrşitul reacţiei, absorbţia cantitativă a hidrogenului, cît şi a unor deplasări suplimentare a potenţialului catalizatorului spre partea anodică dovedesc că procesul studiat nu este selectiv. În timpul reacţiei pe suprafaţa catalizatorului se formează o peliculă cu mai multe straturi de molecule de nitrobenzen şi produse de reducere parţială a acestuia.

(Smonina, V. P. şi Abdrahmanova, R. M. **J. obş. himii, 37, nr. 3, mart. 1964, p. 869–875).**

Cataliza cu vapori de metale. III. **Cracarea catalitică a hidrocarburilor în prezenţa vaporilor de zinc.** Ciclohexanul, etanul şi etilena sînt supuse cracării catalitice la 350–500°C, în prezenţa vaporilor de Zn (la presiune 3.10^{-3}–2.10^{-1} mm col. Hg). Din ciclohexan se formează CH_4, H_2 şi C, cu o viteză controlată de ecuaţia:

$$v = \frac{K_0 K_n \, p_{C_6H_{12}} \cdot p_{2n}}{K_m p_{C_6H_{12}} + K_1 \cdot p_{2n} + K_p}.$$

Energia de activare este de 25 kcal/mol. Etanul crachează cu formare de C, H_2, CH_4, cu energia de activare 7,3 kcal/mol. În prezenţa hidrogenului, etilena nu dă reacţii de hidrogenare, ci crachează cu formarea aceloraşi produse. Zincul catalizează procesul de formare a substanţelor cu conţinut minim de energie liberă.

(Danceevskaia, M. N., Kobozev, N. I. şi Pankruşev, I. A. **J. fiz. himii, 38, nr. 2, febr., 1964, p. 442–448).**

Studiul reacţiei dintre atomii de hidrogen adsorbiţi pe suprafaţa silicagelului şi oxigenul sau etena. În prezent este stabilit cu precizie că suprafaţa silicagelului este acoperită cu grupe hidroxilice. Prin iradierea silicagelului cu raze γ are loc o rupere a legăturilor O–H, formîndu-se astfel atomi de hidrogen şi radicali SiO. Bazaţi pe acest fapt, autorii au studiat cu ajutorul metodei de rezonanţă electrono-paramagnetică recombinarea atomilor de hidrogen obţinuţi după principiul menţionat şi cinetica reacţiilor acestor atomi cu oxigenul şi etena între –170 şi –100°C. Datele obţinute au arătat că atomii de hidrogen adsorbiţi pe suprafaţa silicagelului au o stabilitate termică foarte mare, caracterizîndu-se printr-o reactivitate chimică deosebită.

(Parinski, G. B. şi Kezanski, V. B. **Kin i kataliz., 5, nr. 1, ian.-febr. 1964, p. 96–103).**

Constantele relative de viteză ale reacţiei de adiţie a deuteriului la olefine în mediu de propan lichid la 90°K.

(Kassal, T. T. şi Szware, M. **J. physic. Chem., 68, nr. 2, febr. 1964, p. 381–384.)**

Cinetica de hidrogenare a etilenei pe oxid de aluminiu.

(Sinfelt, I. H. **J. physic. Chem., 68, nr. 2, febr. 1964, p. 232–238).**

CHIMIE ANORGANICĂ

Formarea de complecşi ai nichelului, cobaltului şi plumbului cu trifosfat de sodiu. Folosirea crescîndă a trifosfatului de sodiu în industrie a dus la o creştere a interesului pentru complecşi metalici ai trifosfatului. Articolul prezintă studiile spectrofotometrice şi pe schimbători de ioni asupra complecşilor de trifosfat cu nichel (II), cobalt (II) şi plumb (II). S-a constatat că în soluţii apoase cu $pH = 3–5$ se formează complecşi de forma $MHP_3O_2/_{10}$ la care log K (constanta de formare) are valorile 4,18; 4,03; 6,32 la 30°C. Sărurile care cristalizează însă din soluţii apoase cu $pH = 5$ corespund compoziţiei $Na_3NiP_3O_{10}.12H_2O$ şi $Na_3CoP_3H_{10}.12H_2O$. Nu s-a putut izola sarea de plumb corespunzătoare.

(Shetty, P. S., Subbaraman, P. R. şi Gupta, J. **Indian J. Chem. 2, nr. 1, ian. 1964, p. 8–11).**

Mecanismul oxidării compuşilor anorganici ai sulfului cu apa oxigenată. S-a studiat cu ajutorul ^{18}O mecanismul de oxidare a ionilor sulfură, sulfat şi tiosulfat cu apă oxigenată. S-a stabilit că ionul S^{2-} se oxidează pînă la ionul S^{2+} cu ruperea legăturii peroxidice a H_2O_2 şi cu adiţionare de oxigen intermediar, formîndu-se acid sulfoxilic. Oxidarea mai departe, ca şi oxidarea ionului sulfit se face prin substituţia nucleofilă a hidroxidului cu perhidroxil, cu formare intermediară de peroxiacizi, prin a căror transpoziţie rezultă ionii sulfit sau sulfat. În anumite cazuri acţiunea apei oxigenate se reduce la formarea de catene de polisulfuri (tetrationat, tritionat) prin cedare de electroni de la ionul de sulf, care se oxidează. S-a propus un mecanism de descompunere alcalină a tetrationatului.

(Lunenok-Burmakiba, V. A. şi Gherasenkova, A. N. **J. neorg. himii, 9, nr. 2, febr. 1964, p. 270–275).**

Monofluorosulfatul de tetrafluorură de antimoniu; preparare, proprietăţi şi structură. Prin adăugarea pentafluorurii de antimoniu (1 mol) la trioxid de sulf (2 moli) refluxat şi distilarea amestecului rezultat se obţin: trioxid de sulf nereacţionat, fluorură de sulfuril, fluorură de disulfuril şi cantităţi mici de fluoruri de polisulfuril superioare, împreună cu o cantitate relativ mare a unui lichid vîscos, incolor, cu punct de fierbere 227°C. Din analiza chimică, spectrele de rezonanţă magnetică nucleară ale ^{19}F, precum şi din spectrele Raman şi în infraroşu ale acestui lichid vîscos s-a dedus că compusul este monofluorosulfatul de tetrafluorură de antimoniu, $SbF_4(SO_3F)$. Această combinaţie este polimerizată în stare lichidă prin intermediul unor grupe de fluorosulfat. În asemenea lanţ polimeric, grupele de fluorosulfat legate se găsesc între ele în poziţia *cis* sau *trans*. S-a stabilit că în polimer raportul dintre unităţile *cis* şi *trans* este de 6 : 1.

(Gillespie, R. J. şi Rothenbury, R. A. **Canad. J. Chem., 42, nr. 2, febr. 1964, p. 416–420).**

SUBSTANŢE PURE

Reacţii de transport chimic şi utilizarea lor pentru obţinerea de metale pure şi materiale semiconductoare. Reacţiile de transport chimic sînt în principiu analoge prin rezultatul lor final – transportul substanţei

condensate dintr-o parte a aparatului în alta. Ele diferă însă prin sensul transportului metalului condensat (către zona rece sau caldă), metoda de depunere a metalului distilat din compusul gazos (dislocuire cu un metal mai activ, disproporționare, descompunere termică), caracterul transportului (jet forțat de substanță gazoasă, difuziune sau convecție), tipul procesului (închis, deschis).

Toate reacțiile de transport chimic se pot clasifica în trei categorii generale:

1) reacții endoterme reversibile, cu dislocuirea metalului transportat din compusul lui gazos printr-un metal mai activ;

2) reacții cu formare de compuși de valență inferioară și disproporționare;

3) reacții de sinteză și descompunere termică a compusului gazos al metalului transportat.

Se analizează aplicarea reacțiilor menționate pentru unele cazuri de obținere a metalelor de înaltă puritate și a substanțelor semiconductoare.

(Beliaev, A. I. **Izv. AN SSSR, Metallurghiia i gornoie delo, nr. 1, ian.-febr. 1964, p. 3–14).**

Repartiția impurităților în cazul purificării indiului prin cristalizare. S-a efectuat o clasificare a impurităților cate se întîlnesc în indiul metalic, în funcție de caracterul comportării lor în timpul purificării indiului prin cristalizare.

S-a studiat distribuția impurităților de Cu, Ag și Ni, care se îndepărtează ușor, și a celor de Sn, Pb, Cd, Hg, a căror înlăturare implică dificultăți.

S-a stabilit existența unor procese secundare care favorizează purificarea prin cristalizare: impuritățile de Cd și Hg distilă, cele de Zn și Fe se oxidează.

Purificarea de Pb și Sn trebuie făcută în prealabil.

(Kasatkina, N. A., Vigdorovici, V. N., Nikitina, Z. M., Uvarova, E. S. și Konstantinova, L. I. **Izv. AN SSSR, Metallurghiia i gornoie delo, nr. 1, ian.-febr. 1964, p. 78–84).**

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Obținerea industrială a apei potabile din apă de mare. I. Autorul prezintă în introducere o serie de considerații cu privire la avantajele și dezavantajele legate de obținerea apei potabile din apa de mare, precum și referitor la importanța obținerii industriale a apei pentru tehnica modernă.

În continuare se examinează aprofundat aspectele economice ale acestei tehnologii. Se consideră că instalațiile pentru obținerea apei potabile devin rentabile abia la o producție de peste 4 000 m^3/zi, impunîndu-se condiția unui conținut de sare de maximum 0,05%.

Se prezintă schema de calcul al investițiilor și cheltuielilor de exploatare a unor astfel de instalații.

(Fischbeck, K. **Chemiker Ztg./Chem Apparatur, 88, nr. 5, 5 mart. 1964, p. 163–168).**

Sinteza amoniacului în strat fluidizat de catalizator. Folosirea catalizatorului în strat fluidizat în sinteza industrială a amoniacului permite realizarea următoarelor avantaje de bază: folosirea practic completă a suprafeței active a catalizatorului, datorită utilizării unei mase de contact microdisperse (d = 0,18–0,38 mm); eliminarea intensă a căldurii din zona de sinteză; introducerea în stratul inferior de catalizator a gazului cu o temperatură inferioară celei din stratul de catalizator; simplificarea construcției umpluturii coloanei de sinteză și micșorarea suprafeței de schimb caloric.

(Muhlenov, I. P., Traber, D. G. Anohin, V. N., Savilov, D. M, și Șekun, B. N. **J. prikl. himii, 37, nr. 2, febr. 1964, p. 233–239).**

Recuperarea vanadiului din deșeuri prin extracție cu dizolvant. Datorită dezvoltării însemnate luate de hidrometalurgie s-a reușit recuperarea pentaoxidului de vanadiu din deșeuri provenite de la măcinarea uraniului. Instalația respectivă se caracterizează printr-un sistem de mînuire și un circuit de extracție cu dizolvant care întrunește o înaltă eficacitatea cu o economie de operații. Un sistem de bazine escavate folosește drept vase de spălare și decantare în locul obișnuitelor decantoare de nămol.

Drept dizolvant se utilizează o soluție de 6% acid 2-etilhexildifosforic și 3% tributilfosfat în petrol lampant.

Se indică schema tehnologică a procedeului. Pentaoxidul de vanadiu obținut este de 99% V_2O_5.

(Seeton, F. A. **Chem. Engng., 17 febr. 1964, p. 112–114).**

Relativ la problema randamentului oxidării catalitice a bioxidului de sulf obținut din sulf și pirită la trioxid de sulf. S-a efectuat un studiu de apreciere a metodelor de determinare a randamentului de oxidare catalitică a SO_2 la SO_3 aplicate în secțiile de acid sulfuric ale uzinelor producătoare. S-a stabilit că determinarea gradului de conversie, bazată pe aplicarea metodei Reich, nu dă rezultate precise în cazul oxidării sulfului elementar, nici în cazul utilizării reactorului cu schimbător de căldură interior și nici în cazul folosirii unui adaos de aer rece. Determinarea gradului de conversie bazată pe dozarea oxigenului și a bioxidului de sulf în gazele de evacuare dă rezultate precise în determinarea randamentului de reacție numai în cazul prelucrării sulfului elementar, fără să exprime însă eficacitatea oxidării catalitice propriu-zise.

Utilizarea metodelor analitice obținute duce frecvent la rezultate eronate, în special: *a)* în cazul aprecierii gradului de oxidare a gazelor care conțin SO_3 alături de SO_2, obținute din alte materii prime decît sulf elementar; *b)* în cazul reactorului în care se adaugă aer, chiar în cazul absenței SO_3.

(Buliĕka, M. **Chem. Prûmysl, 14 (39), nr. 2, febr. 1964, p. 60–61).**

Reducerea fosforiților cu gaz metan. Se prezintă trei metode de utilizare a gazului metan în procesul de reducere a fosforiților: *a)* trecerea gazului metan prin stratul solid de fosforiți, încălzit la 1 200–1 250°C; *b)* trecerea gazului metan prin șarja topită, încălzită la 1 350–1 450°C și *c)* trecerea gazului metan prin stratul solid de fosforiți la temperaturi de maximum 1 000°C, în scopul carbonizării sale în vederea utilizării ulterioare în procesul electrotermic de obținere a fosforului.

Se arată că utilizarea carbonului depus la piroliza metanului, și cel format la cocsificarea fosforiților impregnați cu bitum posedă o capacitate reducătoare mult mai mare decît cocsul metalurgic și alți reducători.

(Anisonian, A. A. și Șeblo, I. R. **J. prikl. himii, 37, nr. 3, mart.1964 p. 482–486).**

ÎNGRĂȘĂMINTE

Obținerea îngrășămintelor granulate N-P-K de concentrație ridicată. S-a pus la punct un procedeu de obținere a fosfatului de amoniu pulbere, cu un conținut de 6–12% umiditate, care se poate granula în prezența vaporilor de apă. Materialul granulat, înglobat în îngrășămintele N-P-K, duce la rezultate similare cu ale superfosfatului.

Se prezintă schema tehnologică a procedeului prin care se obține fosfatul de amoniu cu 11% N_2, 50% P_2O_5 solubil în apă (51,5% P_2O_5 total), unele aspecte ale granulării și obținerii îngrășămintelor N-P-K, probleme legate de uscarea și condițiile de depozitare a produselor. Îngrășămintele obținute prezintă o tendință de aglomerare mai redusă în comparație cu cele care conțin superfosfat.

(Brownlie, I. A. **Agric. Chem., 19, nr. 2, febr. 1964, p. 26–29).**

Metafosfații de potasiu.

(Bronnikov, A. H. și Cijova, E. A. **J. prikl. himii, 37, nr. 3 mart. 1964, p. 476–481).**

Amonizarea și industria îngrășămintelor.

(Gilliam, G. R. **Agric. Chem., 19, nr. 2, febr. 1964, p. 43–45).**

ELECTROCHIMIE

Conductibilitatea electrică a topiturilor din sistemul Na_3AlF_6-AlF_3-Al_2O_3-NaCl. S-a studiat conductibilitatea electrică a topiturilor din sistemul Na_3AlF_6–AlF_3–Al_2O_3–NaCl și s-au trasat curbele conductibilității electrice în funcție de variația compoziției electrolitului. S-a stabilit că creșterea cantității de NaCl mărește conducti-

bilitatea electrică specifică a topiturilor cu conținuturi variabile de criolită, în special pînă la un conținut de 10% NaCl. Peste această limită, adaosurile de NaCl influențează în mod neesențial conductibilitatea electrică a topiturilor.

(Matiasovský, K., Ordzovenský, Š. și Malinovský, M. **Chem. Zvesti, 18, nr. 2, febr. 1964, p. 140–143).**

Cercetări asupra obținerii unui aliaj fier-crom pe cale electrochimică. Cercetările efectuate asupra obținerii unui aliaj de Fe-Cr pe cale electrochimică au dovedit că, folosind drept electrolit o soluție de sulfat de crom și de sare de fier cu un adaos de acid aminoacetic, se pot obține la temperatura ambiantă acoperiri cu un conținut de 0–90% Cr. Randamentul de curent al procesului (folosind drept catod diferite metale: platină, cupru, nichel, aliaj Fe–Cr, și drept anod, grafit) era de circa 80%. Peliculele obținute rezistă în atmosferă corosivă oxidantă și au o duritate de 1 000 kg/cm². O influență decisivă asupra calității depunerilor și a randamentului procesului o au: densitatea de curent, *p*H-ul electrolitului, adaosul de acid aminoacetic.

(Przyłuski, J. **Przemysl. Chem., 43, nr. 2, febr. 1964, p. 83–86).**

Calculul constantelor de extracție a electroliților tari și slabi.

(Solovkin, A. S. **J. neorg. himii, 9, nr. 3, mart. 1964, p. 746–753).**

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Un nou procedeu de rafinare a zincului. Rafinarea zincului prin licuație nu permite uzual îndepărtarea plumbului sub limita de 1% Pb.

Se descrie un procedeu brevetat care permite obținerea unui zinc rafinat cu un conținut sub 0,01 % Pb. Procedeul constă în esență în următoarele: zincul topit, la temperatura de 500°C, se aliază cu sodiul. Plumbul se ridică prin licuație în faza ternară Na–Pb–Zn, mai ușoară decît zincul în fuziune.

S-a studiat sistemul ternar Na–Pb–Zn. Se dă schema utilajului folosit pentru aplicarea procedeului descris.

(Pelzel, E. **Erzmetall, 17, nr. 1, ian. 1964, p. 19–24).**

Extracția seleniului tetravalent cu amine. Extracția seleniului cu amine se poate face din soluții clorhidrice concentrate, în care pot exista compuși de forma $HSeCl_5$ și H_2SeCl_6. Pentru extracție s-au folosit soluții de acid selenios cu o concentrație de circa 1 g Se/l. Aminele din fracțiunea alcoolică C_{14}–C_{20} se tratau cu HCl p. a.; ca dizolvant s-a folosit petrol purificat (prin distilare cu $KMnO_4$). La aciditați mici (*p*H = 2) extracția seleniului din soluțiile de cloruri ale metalelor neferoase era mică (0,8%); în soluție HCl 2 *n*, extracția trecea de 50%.

Condițiile de lucru stabilite pot fi folosite pentru separarea seleniului de metale neferoase și nobile.

(Bobicov, P. I., Borbat, V. F. Bugaeva, A. V. și Dolghih, VI, **Țvet. met., 36, nr. 12, dec. 1963, p. 54–56).**

Separarea prin extracție a unor cantități mici de telur și molibden. S-au studiat condițiile de extracție a telurului și molibdenului din soluții de acid clorhidric cu tributilfosfat și cu amestecuri de tributilfosfat și tetraclorură de carbon, stabilindu-se condițiile optime pentru separarea celor două substanțe. Pentru experimentare s-au folosit soluții conținînd 0,15 mg Te/l și 0,40 mg Mo/l. Soluțiile de molibden conțineau izotopul radioactiv ^{99}Mo, iar soluțiile de telur — un amestec de izotopi radioactivi obținut prin iradierea cu neutroni a telurului natural.

S-a constatat prezența unui maximum clar exprimat pe curbele variației coeficientului de separare a telurului și molibdenului, în funcție de concentrația tributilfosfatului în faza organică. Apariția acestui maxim poate fi explicată prin variația gradului de solvatare a elementelor extrase în faza organică.

(Sokolov, V. A. și Levin, V. I. **J. neorg. himii, 9, nr. 3, mart. 1964, p. 742–745).**

Prelucrarea hidrometalurgică a materialelor plumboase prin lesiere cu amine. O nouă direcție în hidrometalurgia plumbului o constituie lesierea materialelor plumboase cu amine alifatice cu care plumbul formează complecși hidrosolubili. Drept agenți de lesiere s-au folosit soluțiile apoase ale polietilenpoliaminelor, care sînt considerabil mai ieftine decît aminele individuale. Lesierile s-au efectuat asupra unui produs avînd o granulație de 85%–0,074 mm, care conținea: 30,75% Pb, 1,76% Cu, 12,08% Zn, 7,30% Fe, 18,90% S, 4,32% MgO, 10,60% SiO_2, 1,40% Al_2O_3 și 2,60% CaO. Solubilitatea sulfatului de plumb crește liniar cu concentrația aminelor în soluție; lesierea optimă a oxidului de plumb se realizează la concentrații ale polietilenpoliaminelor cuprinse între 50 și 80 g/l.

(Glazkov, E. N. și Antonov, A. S. **Țvet. metal., 36, nr. 12, dec. 1963, p. 28–32).**

Compușii zirconiului și hafniului cu acidul tricloracetic.

(Seka, I. A., Kacerova, S. A. și Malinko, L. A. **J. neorg. himii 9, nr. 2, febr. 1964, p. 312–319).**

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteze organice cu ajutorul compușilor metalelor nobile. V. Reacția complexului butadienă-clorură de paladiu cu oxid de carbon. Complexul $2C_4H_6.2PdCl_2$, în benzen, reacționează la temperatura camerei cu oxid de carbon, timp de 10 ore la 50 at; produsul de reacție — după separarea Pd — este tratat cu metanol la reflux. Prin cromatografie de gaze preparativă se separă 1,4-diclor-2-butenă (90–95°C/80 mm) și 5-clor-3-pentenoat de metil (100–120°C/50 mm), caracterizați prin produsele de ozonoliză, spectre RMN. Reacțiile de formare a acestor două produse sînt competitive, raportul dintre ele depinzînd de condițiile de reacție. Formarea 5-clor-3-pentenoatului de metil decurge prin coordinarea oxidului de carbon la paladiu, urmată de transpoziție, ducînd la complexul acil-paladiu, care este descompus sub presiune înaltă de oxid de carbon în clorură de acil. Carbonilarea în etanol la 70°C, în condițiile arătate sau în prezență de cantități catalitice de $PdCl_2$ sau Pd/cărbune și HCl, duce la 1,4-diclor-2-butenă și 2-pentenoat de etil

(Tsuji, J., Kiji, J. și Hosaka S. **Tetrahedron Letters, nr. 12 mart, 1964, p. 605–608).**

Constituenții cu punct de fierbere înalt din distilatele de țiței. VIII. Identificarea 1,2,3,4,-tetrahidro-2,2,9-trimetilpicenului într-un țiței american. Într-un țiței american a fost izolată pe baza spectrelor IR și UV hidrocarbura $C_{25}H_{24}$, un derivat de crisen. Pentru confirmarea structurii propuse, s-a sintetizat substanța, pornind de la condensarea Friedel-Crafts a 9,10-dihidrofenantrenului cu anhidridă α,α-dimetilsuccinică, cu formarea neașteptată a unui β,β-dimetilacid. Condensarea esterului metilic cu anhidridă succinică, esterificarea și condensarea oxodiesterului rezultat cu iodură de metil-magneziu, hidrogenarea esterului nesaturat urmată de dehidrogenare cu paladiu, hidroliză și dublă ciclizare duc la 1,2,3,4,9,10,11,12-octahidro-2,2,9-trimetilpicen-1,12-dionă. Dehidrogenarea produsului redus cu paladiu în condiții blînde, care să nu afecteze ciclul purtînd grupările gemmetilice, duce la 1,2,3,4-tetrahidro-2,2,9-trimetilpicen, identic cu cel izolat din țiței.

(Carruthers, W. și Watkins, D. A. M. **J. chem. Soc., febr. 1964, p. 724–729.)**

Sinteza unor acizi grași naturali prin reacția steric controlată a compușilor carbonilici cu fosforilene. Lucrările autorilor în direcția obținerii unor alchene din compuși carbonilici cu ajutorul fosforilenelor au arătat că această reacție poate fi steric controlată. În multe cazuri se pot obține *cis*-alchene printr-o alegere judicioasă a condițiilor de reacție. Astfel, s-a constatat că în prezența unei baze Lewis, destul de nucleofilă, aldehidele reacționează cu trifenilfosforilenele pentru a furniza numai *cis*-alchene. Randamentele în izomerul *cis* sînt de asemenea mărite în cazul cînd se folosește ca mediu de reacție un dizolvant polar aprotonic. Obținerea unor izomeri *trans* depinde de structura alchenei.

Pe baza acestei reacții, autorii au reușit să obțină atît acizi grași nesaturați și polinesaturați, cu diferite succesiuni de legături duble *cis* și *trans*, cît și acizi ω-hidroxicarboxilici sau ramificați, cu o avansată stereospecificitate.

(Bergelson, L. D. și Șemiakin, M. M. **Angew. Chem., 76, nr. 3, febr. 1964, p. 113–123).**

Cianetilarea diaminelor aromatice. O serie de diamine aromatice de structură diferită, şi anume: 4,4′-diaminodifenilmetanul, 4,4′-diamino-3,3′-dimetildifenilmetanul, 4,4′-diamino-3,3′-dimetildifenilul şi *p*-fenilendiamina, au fost supuse reacţiei de cianetilare, obţinîndu-se, în prezenţă de acetat de cupru (catalizator) şi a unui exces de aproximativ 5% nitril acrilic, cu randamente bune. *N*,*N*′-di(β-cianetil)-4,4′-diamino-3,3′-dimetildifenilmetan, *N*,*N*′-di(β-cianetil)-4,4′-diaminodifenilmetan, *N*,*N*′-di(β-cianetil)-4,4′-diamino-3,3′-dimetildifenil şi *N*,*N*′-di(β-cianetil)-*p*-fenilendiamina.

Autorii au analizat proprietăţile acestor diamine cianetilate, stabilind, printre altele, reactivitatea redusă a grupei aminice secundare şi nitrilice din acestea. Aceasta se explică prin existenţa unei legături de hidrogen între hidrogenul aminei şi azotul nitrilului.

(Fedotova, O. I., Stilman, M. I. şi Losev, I. P. **J. obş. himii, 34, nr. 1, ian. 1964, p. 181–186).**

Hidroliza esterilor catalizată de acizi. Pe baza cercetărilor efectuate asupra hidrolizei acide a unei serii de esteri (benzoat de metil, benzoat de etil, benzoat de fenil, dimetilftalat etc.), autorul ajunge la concluzia că în prezenţa acidului metansulfonic se obţin rezultatele cele mai bune. Prin această metodă partea alcoolică a esterului este convertită în esterul dizolvantului folosit (acid acetic, formic etc.), astfel încît poate servi şi ca procedeu de transesterificare.

Se redau randamentele obţinute cu diferiţi dizolvanţi şi agenţi catalitici.

Autorul recomandă acest procedeu nu numai în cazurile cînd nu se poate aplica hidroliza alcalină, dar şi în alte multe situaţii în care hidroliza alcalină era considerată pînă acum procedeul uzual.

(Loev, B. **Chem. and Ind., nr. 5, febr., 1964, p. 193–194).**

Adiţia 1,2 a 1,2-diclor-2,2-difluoretilenei la cîteva diene.

(Bartlett, P. P., Montgomery, L. K. şi Seidel, B. **J. Amer. Chem. Soc., 86, nr. 4, febr. 1964, p. 616–622).**

Izocianuraţi I. Tris- 1,3,5-(oximetil)-izocianurat.

(Pazenko, Z. N. şi Ciovnik, L. I. **Ukr. him. jurn., 30, nr. 2, febr. 1964, p. 195–198).**

Oxidarea în fază lichidă a olefinelor inferioare.

(Brill, W. F. şi Barone, B. J. **J. Org. Chem., 29, nr. 1, ian. 1964, p. 140–143).**

Mecanismul izomerizării diclorbenzenilor.

(Koptiug, V. A., şi Isaev, I. S. **Izv. AN SSSR, nr. 3, mart. 1964, p. 582–583).**

INDUSTRIE ORGANICĂ

Regenerarea sitelor moleculare folosite pentru purificarea amestecului industrial de azot-hidrogen. Sitele moleculare se utilizează pe scară largă pentru purificarea şi uscarea amestecurilor de gaze în industrie.

Autorii prezintă rezultatele studierii procesului de regenerare a zeoliţilor utilizaţi pentru purificarea gazului de sinteză la o secţie de amoniac sintetic.

Desorbţia impurităţilor oxigenate s-a realizat prin două procedee: micşorarea presiunii în adsorber de la 300 atm la presiune normală, precum şi suflarea zeolitului cu azot, fără încălzire şi suflarea zeolitului cu azot cald la presiune atmosferică. Combinarea celor două procedee asigură restabilirea şi menţinerea îndelungată a activităţii sitelor moleculare.

(Boborva, L. A., Leontiev, A. S. şi Rozenţvet, L. P. **Him. i tehnl. topliv i masel, 9, nr. 2, febr. 1964, p. 18–22).**

Obţinerea poliamidelor în instalaţii continue. După o descriere sumară a compuşilor intermediari şi a metodelor folosite la obţinerea pe cale industrială a poliamidelor, autorul prezintă succesele obţinute în domeniul polimerizării continue a acestor policondensate.

Din cele două procedee de polimerizare continuă a poliamidelor cunoscute pînă în prezent, unul se caracterizează prin folosirea unei serii de unităţi de evaporare în film, pentru a mări astfel suprafaţa de transfer caloric, iar celălalt prin trecerea soluţiei concentrate apoase de sare de nylon printr-un reactor tubular cu un diametru foarte mic (aproximativ 10 mm), de obicei sub formă de spirală, confecţionat din oţel inoxidabil. La intrare în acest reactor tubular presiunea este menţinută la aproximativ 20 at, în timp ce la ieşire amestecul de reacţii este la presiune normală.

Aceste procese continue au fost aplicate la fabricarea fibrei nylon-66 şi nylon-6.

(Monerieff, R. W. **Ind. Chem., 40, nr. 2, febr. 1964, p. 87–89).**

Sinteza industrială a metanolului şi prepararea catalizatorului pentru acest procedeu. După o descriere a diferitelor etape de dezvoltare industrială a procedeului de obţinere a metanolului din oxid de carbon şi hidrogen la presiuni înalte, autorul insistă asupra importanţei compoziţiei amestecului iniţial şi mai ales asupra conţinutului de oxid de carbon din acesta. Pe măsura creşterii procentuale a conţinutului de oxid de carbon creşte şi productivitatea reactorului de sinteză, ajungînd pentru un conţinut iniţial de 30% CO, ceea ce corespunde la un conţinut de 16,5% în gazele de reciclare, la o productivitate de circa 2,5 kg/h/l. Un conţinut scăzut de oxid de carbon în amestecul de alimentare prezintă însă un alt avantaj. Dacă valoarea acestuia nu depăşeşte 8% se poate renunţa la placarea anumitor piese care lucrează la temperaturi ridicate cu aliajul de cupru–mangan.

În continuare se descriu diferitele procedee de preparare şi finisare a catalizatorului pe bază de ZnO şi CrO_3, raportul optim dintre componente, comportarea acestuia în reactorul de sinteză, determinarea structurii lui şi modul de regenerare.

(Münzing, E. **Chem. Techn., 16, nr. 2, febr. 1964, p. 98–104).**

Epoxizi cicloalifatici: sinteza şi proprietăţile lor.

(Batzer, H. **Chem. and Ind., nr. 5, febr. 1964, p. 179–189).**

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Sinteza polimerilor din fenoli şi eterii lor prin reacţia de polirecombinare. Autorii au obţinut noi tipuri de polimeri prin reacţii de polirecombinare a fenolului, *p*-crezolului, hidrochinonei, eterului dimetilic şi diacetatului hidrochinonei şi au studiat proprietăţile lor.

S-a propus o schemă probabilă de formare a acestor polimeri. În cazul fenolilor se consideră că cu ajutorul grupelor hidroxilice libere se realizează o recombinare «încrucişată» preliminară a radicalilor fenoxi cu radicalii liberi activi.

Polimerul hidrochinonei, al cărui lanţ constă din inele hidrochinonice, alternate cu inele benzochinonice, posedă o stabilitate termică ridicată şi un semnal REP intens.

(Sosin, S. L. şi Korşak, V. V. **Izv. AN SSSR., ser. him., nr. 2, febr. 1964, p. 347–353).**

Influenţa fenolului şi a crezolului asupra polimerizării stirenului. Se studiază influenţa fenolului, *o*-, *m*-, şi *p*-crezolului asupra polimerizării stirenului în soluţie şi în emulsie. Se observă că oxigenul rezidual inhibă aceste procese. Experienţele efectuate sub vid nu au arătat perioadă de inducţie sau fenomene de inhibiţie.

Se constată o dependenţă liniară între mărimea σ a lui Hammett şi valoare *Ctr* (constanta de transfer), deoarece fenolii nu disociază decît în mică măsură.

Prezenţa fenolilor nu determină apariţia unei perioade de inducţie, în schimb aceştia exercită o influenţă inhibitoare asupra acestui proces, conform ecuaţiei: $[I.P.] = R[\text{fenol}]^{10.7}$, *I.P.* fiind perioada de inducţie.

(Minoura, Y., Yasumoto, N. şi Ishii, T. **Makromol. Chem., 71, nr. 2 febr. 1964, p. 159–172).**

Mecanismul polimerizării anionice a metacrilatului de metil. III. Efectele dizolvanţilor asupra stereoregularităţii şi vitezelor în polimerizările iniţiate cu fluorenillitiu. Se măsoară vitezele de polimerizare a metacrilatului de metil la −60°C în amestecuri de dizolvanţi conţinînd toluen şi 2–20% vol. dietileter sau 0,1–15% vol. tetrahidrofuran în prezenţă de 0,0009–0,02 mol/l fluorenillitiu, la concentraţii de monomer de 0,078–0,624 mol/l. Polimerizarea în toluen-dietileter, indiferent de concentraţia

de dietileter, duce la polimeri izotactici cu o largă distribuție a maselor moleculare.

În toluen-tetrahidrofuran, la concentrații mici de tetrahidrofuran, polimerii sînt izotactici, cu largi distribuții ale maselor moleculare, pe cînd la concentrații mari de tetrahidrofuran, polimerii sînt predominant sindiotactici, cu distribuții relativ strînse ale maselor moleculare. Fracționările s-au făcut cromatografic, iar caracterizarea izo- sau sindiotacticității prin valoarea J-infraroșu și spectre R.M.N.

La concentrații intermediare de tetrahidrofuran se obțin polimeri stereobloc. Indiferent de condițiile inițiale de reacție și de tacticitatea polimerului format, cinetica dispariției monomerului este de ordinul I (deși uneori panta dreptei $-\ln M/M_0$, funcție de timp, depinde de $[M_0]$); la timpul zero, interceptul este finit, indicînd formarea instantanee de polimeri pseudoterminați, cu conversie trei unități monomer/unitate inițiator la polimeri izotactici, și în greutăți de circa 3 000, în cazul polimerilor sindiotactici (90% toluen — 10% tetrahidrofuran). Se propune o schemă cinetică, implicînd concentrație staționară de lanțuri active, configurația polimerului depinzînd de echilibrul monomer-dizolvant în complexul litiului din capătul catenei.

(Glusker, D. L., Galluccio, R. A. și Evans, R. A. **J. Amer. Chem. Soc., 86, nr. 2, 20 ian. 1964, p. 187—196).**

Determinarea masei moleculare a poliacetatului de vinil prin analiza grupelor terminale. Se indică rezultatele obținute la polimerizarea acetatului de vinil în soluție de dimetilformamidă, la 80 și 90°C, folosind ca inițiator acidul γ,γ'-azo(γ-ciano-*n*-valerianic). Cu acest inițiator, în diferite condiții, au fost obținute cîteva probe de poliacetat de vinil cu o masă moleculară situată sub limita măsurabilă prin presiunea osmotică. Determinările masei moleculare ale polimerilor fracționați sau nefracționați au fost efectuate prin măsurători de viscozitate și titrări ale grupelor terminale.

Pentru polimerii nefracționați corespunde ecuația $[\eta] = 1{,}46.10^{-4}.\ \mathrm{Mn}^{-0{,}72}$, care se aseamănă mult cu ecuația lui Matsumoto și Ohyanagi $[\eta] = 1{,}66.10^{-4}.\ \mathrm{Mn}^{-0{,}72}$

(Misra, G. S. și Gupta, V. P. **Makromol. Chem., 71, nr. 2, febr. 1964 p. 110—117).**

Mecanismul distrugerii termooxidative și stabilizării polimerilor.

(Neiman, M. B. **Usp. himii, 33, nr. 1, ian. 1964, p. 28—51).**

Sinteza unor polimeri din amine aromatice prin reacția de polirecombinare.

(Sosin, S. L. și Korșak, V. V. **Izv. AN SSSR, nr. 2, mart. 1964, p. 354—357).**

MEDICAMENTE

Aminometoxipiridinele și sulfamidele corespunzătoare. Dintre sulfamidele recent introduse în arsenalul chimioterapic, sulfanilamido-3-metoxi-6-piridazina și sulfanilamido-6-dimetoxi-2,4-pirimidina se disting printr-o durată de acțiune îndelungată și deci o eficacitate mărită.

Autorii au studiat sinteza unor 2,3- și 4-sulfanilamidopiridine substituite în nucleul piridinic prin grupe metoxi, metil sau halogen, pornind de la aminopiridinele corespunzătoare.

Se descriu metodele de sinteză a aminopiridinelor și sulfamidelor și se prezintă principalele caracteristici fizice, chimice și chimioterapeutice ale produselor obținute.

(Urban, R. și Schnider, O. **Helv. Chim. Acta., 47, nr. 2, mart. 1964, p. 363—379).**

Agenți spasmolitici sintetici. XIX. Esterii bazici ai acizilor hexahidrobenzilici substituiți și sărurile lor cuaternare. S-a sintetizat o serie de esteri etilici ai acizilor fenilglioxilici substituiți, care dau prin tratare cu bromură de ciclohexilmagneziu și saponificare acizii hexahidrobenzilici corespunzători, substituiți în nucleul benzenic.

Alți acizi au fost obținuți prin tratarea esterilor menționați cu bromuri substituite de fenilmagneziu, urmată de hidroliză. Se prezintă în mod succint considerațiile privind relația dintre structură și activitatea spasmolitică a compușilor sintetizați. Doi dintre aceștia prezintă posibilități de aplicare în practica terapeutică.

(Adlerová, E. Vejdelková, P. și Prutivá, M. **Collect. czechoslov. chem. Commun., 29, nr. 1, ian. 1964, p. 97—120).**

Farmacologia clormetilenciclinei, o nouă clortetraciclină. Datorită solubilității reduse în apă și proprietăților histotoxice ale soluțiilor ei, administrarea parenterală a clortetraciclinei are aplicații foarte limitate. De asemenea, această ciclină nu este bine tolerată sub formă de injecții sau de tratamente orale. Modificații însemnate ale caracteristicilor fizico-chimice ale tetraciclinelor au fost realizate la efectuarea unor modificații la grupa carboxamido. Astfel, cu ajutorul reacției dintre clortetraciclină și formaldehidă a fost sintetizată *N'*-metilol-clortetraciclina (clormetilenciclina), care este solubilă în apă. Rezultatele cercetărilor farmacologice au arătat că acest produs prezintă toxicitate mai redusă și este mai bine tolerat decît clortetraciclina.

(Tubaro, E. și Banci, F. **Arzneim.-Forsch., 14, nr. 2, febr. 1964, p. 95—100).**

Novobiocina. III. Sinteza glicozidică a novobiocinei.

(Vaterlaus, B. P., Doebel, K., Kiss, J., Raehlin, A. I. și Spiegelberg, H. **Helv. Chim. Acta, 47, nr. 2, mart. 1964, p. 390—398).**

Despre alcaloizi. IX. Structura vincaminei.

(Trojánek, J., Strouf, O., Holubek, J. și Cekan, Z. **Collect. czechoslov. chem. Commun., 29, nr. 2, febr. 1964, p. 433—446).**

COLORANȚI

Cercetări în domeniul coloranților rodaminici și al compușilor analogi. IX. Acizii sulfonici ai rodaminei B și derivații lor. Prin condensarea anhidridei β-sulfoftalice cu *m*-dietilaminofenolul s-a obținut amestecul celor doi acizi sulfonici izomeri ai rodaminei B, care diferă prin poziția grupei sulfonice în nucleul mezofenilic. Ei au putut fi separați datorită solubilității lor diferite în acid acetic 30%. Prin caracteristicile lor spectrale, cei doi izomeri nu se deosebesc de rodamina nesulfonată.

Din acizii sulfonici s-au obținut cloranhidrida și amida respectivă. Studiul proprietăților acestor compuși arată că ei constituie sulfoclorura și sulfamida rodaminei B.

(Ioffe, I. S., Deviatova, N. I. și Gofman, I. A., **J. obș. himii. 34, nr. 2, febr. 1964, p. 640—644).**

Noi coloranți triciclici pe bază de complecși organometalici. Autorul a studiat obținerea coloranților triciclici complecși prin cuplarea acroleinelor β-substituite cu sărurile de diazoniu ale aminelor aromatice.

Prin condensarea arilazomalondialdehidelor obținute cu *o*-aminofenoli, *o*-aminoftoli și 8-aminochinoline se obțin mono- și dianilii respectivi, iar cu hidrazidele acizilor carboxilici se obțin bis-hidrazonele corespunzătoare, care formează cu sărurile metalelor din subgrupele II și VI—VIII ale sistemului periodic complecșii metalici triciclici respectivi.

Se prezintă pe scurt principalele proprietăți fizico-chimice și caracteristicile tinctoriale ale coloranților obținuți.

(Hensel, H. R. **Chem. Ber., 97, nr. 1, ian. 1964, p. 96—109).**

Compușii azoici și diazoici aromatici. LVII. Reacțiile sulfitului acid de amoniu cu coloranții aminoazoici și cu nitrobenzenul.

(Allan, Z. J. și Podstata, J. **Collect. czechoslov. chem. Commun., 29, nr. 3, mart. 1964, p. 752—775).**

Azo- și azoxi-tiodiazolii. Despre 1,2,4-tiodiazoli. XVII.

(Goerdeler, J., Heller, K. H. **Chem. Ber., 97, nr. 1, ian. 1964, p. 238—243).**

COROZIUNE

Chemisorbția aminelor și efectul ei asupra oxidării ulterioare a suprafețelor de fier. Adsorbția aminelor (*n*-butil-, *n*-hexil-, *tert.*-butil-, ciclohexilamine, pirolidină, piperidină, piridină) pe Fe (0,30 m^2/g), obținut prin reducerea unor fier-carbonili, și oxidarea suprafețelor curate sau cu amină prechemisorbită sînt urmărite.

prin spectrometrie de masă continuă. Secțiunile încrucișate ale moleculelor chemisorbite sînt cuprinse între 20 și 50 Å. Suprafețele sînt complet acoperite cu amine chemisorbite la 25°C, cu excepția *tert.*-butilaminei, fără disociere extensivă. În același mod se comportă și suprafețele oxidate. Caracteristicile generale ale oxidării suprafețelor acoperite cu amină chemisorbită sînt aproximativ aceleași cu ale oxidării suprafețelor curate. Deși aminele sînt buni inhibitori de coroziune în soluție apoasă, ele sînt relativ slab inhibitori în atmosferă uscată, inhibiția scăzînd de la 38% la piperidină la 5% la *tert.*-butilamină, pe măsura creșterii potențialului de ionizare. Se propune o explicare pe baza modificării potențialului de contact datorită chemisorbției și a teoriei C a b r e r a - M o t t de creștere a stratului subțire de oxid.

(Y u n g - F a n g, Y u Y a o, **J. Physic. Chem., 68, nr. 1, ian. 1964, p. 101—105**)

Cercetări fundamentale legate de problema oxidării metalelor în săruri topite. Un caz tipic pentru studiul interacțiunii dintre un metal și o topitură îl reprezintă reacția dintre argint și clorura de sodiu topită. Această reacție face parte din cele mai ușor de studiat, în primul rînd datorită faptului că permite să nu se ia în considerație pelicula de oxid formată pe suprafața metalului, oxidul de argint solid fiind instabil în condițiile de lucru cercetate. De asemenea, reacția este importantă prin faptul că în cazul efectuării măsurătorilor de potențial în topituri argintul se ia drept electrod de referință.

Cercetările au arătat că oxidarea argintului în contact cu clorura de sodiu topită nu se datorește exclusiv oxigenului prezent în sistemul metal—sare topită. Un alt factor care contribuie la oxidare este reducerea ionilor de sodiu, sodiul metalic vaporizîndu-se sau formînd un aliaj cu argintul. Viteza de atac a argintului în topitură este influențată și de temperatura masei topite.

(L o r a n t, M. **Werkstoffe u. Korrosion, 15, nr. 2, febr. 1964, p. 129—132**).

Influența urotropinei asupra coroziunii și comportării electrochimice a titanului în soluții de acid clorhidric. Urotropina este un inhibitor eficace contra coroziunii oțelului în medii acide. Studiind posibilitatea de extindere a acestui inhibitor și asupra coroziunii titanului, autorii au constatat că, în prezență de urotropină, variația vitezei de coroziune în raport cu temperatura în mediu de acid clorhidric rămîne practic aceeași.

Cu ajutorul metodei de polarizare potențiostatică s-a constatat că mărirea concentrației și temperaturii agentului corosiv (HCl) are drept urmare o deplasare a potențialului de pasivizare și de activare a titanului în direcția valorilor pozitive, adică îngreuiază pasivizarea acestui metal.

Ca inhibitor al coroziunii titanului, urotropina are o eficacitate maximă la 20°C, în acid clorhidric concentrat, și la 100°C, într-o soluție de HCl 7*n*.

(B r î n z a A. P. și G h e r a s i u t i n a L. I. **J. prikl. himii, 37, nr. 2, febr. 1964, p. 367—373**).

Acțiunea de protecție a inhibitorilor de coroziune organici în filmele de vopsele. În partea teoretică a articolului, autorul, după o scurtă prezentare a mecanismului coroziunii, explică mecanismul inhibării, în concordanță cu care a fost preparată o serie de produse organice care ar putea fi folosite ca inhibitori în filmele de lacuri. Astfel, pentru a se cerceta proprietățile anticorosive ale diferiților inhibitori, a fost preparată o serie de amidoamine și aminoesteri de acizi grași, baze Schiff, rășini de condensare bazice și acizi fosforici. În partea aplicativă a articolului se prezintă rezultatele încercărilor la proba de coroziune a acestor produse, în comparație cu cele obținute la o serie de produse comerciale și de produse disponibile, la care se presupune o acțiune inhibantă. S-a putut dovedi că unele amidoamide ale acizilor, produse de condensare bazice și acizi fosforici alifatici, au acțiune de inhibitori de coroziune. Acțiunea acestor inhibitori depinde foarte mult de natura substituenților lor. De asemenea s-a constatat o influență mare a liantului.

(J o h a n n s e n, R. **Farbe u. Lack, 70, nr. 3, mart. 1964, p. 189—197**).

Coroziunea termogalvanică a metalelor.

(Ș a t a l o v, A. I., M a r ș a k o v, I. K. și K a l u j i n a, S. A. **J. fiz. himii, 38, nr. 2, febr. 1964, p. 380—386**).

Bilanțul economic al selecționării materialelor de construcție și de protecție împotriva coroziunii în industria chimică.

(K ö l b e l, H., S c h u l p e, J. **Werkstoffe u. Korrosion, 15, nr. 2, febr. 1964, p. 132—150**).

LACURI ȘI VOPSELE

Încercări referitoare la expunerea la intemperii a vopselelor. Întrucît pe lîngă aderența, flexibilitatea și elasticitatea, comportarea la intemperii este un criteriu important pentru aprecierea vopselelor, s-a cercetat această comportare la exponate menținute în condiții climaterice de munte, de mare și de industrie. Datele climaterice permit o evaluare a solicitărilor la care vopselele sînt expuse în condițiile respective.

(O t t o, H. D. **Plaste u. Kautschuk, 11, nr. 2, febr. 1964, p. 119—121**)

Rășini termostabile. Se prezintă chimismul și proprietățile tehnologice ale celor mai importante grupe de rășini (rășini fenolice, rășini pe bază de uree, rășini melaminice, rășini acrilice) folosite pentru fabricarea lacurilor termostabile. Se arată, între altele, în ce măsură exigențele, cărora trebuie să corespundă aceste lacuri, au crescut continuu ca urmare a dezvoltării tehnicii. De asemenea, se examinează pe scurt rășinile termostabile solubile în apă.

V l a c h o ș, A. **Farbe u. Lack, 70, nr. 2, febr. 1964, p. 111—120**).

Despre încercarea rezistenței vopselelor la acțiunea agenților atmosferici.

O t t o, H. D. **Plaste u. Kautschuk, 11, nr. 2, febr. 1964, p. 119—121**).

AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ

Influența agenților activi de suprafață asupra stabilității structurii pastelor pigment—liant. Proprietățile reologice ale pastelor de tipul pigment—liant prezintă o deosebită importanță pentru aprecierea proceselor de peptizare, floculare, stabilizare a particulelor de pigment în paste și suspensii concentrate.

Autorii examinează datele privind influența adaosurilor de acid oleic asupra rezistenței la forfecare a pastelor de pigment rutilic TiO_2 și de ZnO în ulei de vaselină nepolar, care relevă noi fenomene interesante. Curba pentru rutil prezintă două minime și două maxime și poate fi divizată în zona concentrațiilor mici (<1%) și mari (1—20%), care se consideră ca zone de adsorbție monomoleculară și micelară și de interacțiune a adaosului activ de suprafață cu particulele de pigment.

(T r a p e z n i k o v, A. A. și Ș c e r b a k o v a, R. N. **J. fiz. himii, 38, nr. 2, febr. 1964, p. 515—517**).

Comportarea săpunurilor de bor și siliciu în soluție.

(R u d a k o f f, G., M ü l l e r, H. K. și W a l t e r, K. **Z. Chem., 4, nr. 1, ian. 1964, p. 35—36**).

Termodinamica micelizării detergenților neionici.

(C o r k i l l, J. M., G o o d m a n, J. F. și H a r r o l d, S. P. **Trans. Farad. Soc., 60, nr. 493, ian. 1964, p. 202—207**).

MATERIALE PLASTICE

Wolflex, un nou material plastic pe bază de acetonă. Prin condensarea acetonei cu formaldehidă, în raport 1 : 2, s-a reușit obținerea unei 1,1-dihidroximetilacetone tehnice numite G II, care va intra în producție sub numele de « Wolflex ». Este o combinație foarte reactivă și prezintă, practic, toate reacțiile caracteristice cetonelor și alcoolilor polihidroxilici. La acțiunea unor soluții foarte concentrate de hidroxizi alcalini are loc o reacție puternic exotermă, cu formarea unor spume întărite. Se prezintă proprietățile spumei de Wolflex, precum și aplicațiile ei posibile.

(W a a g, Th., W o l t e r, C. și M ü l l e r, H. **Plaste u. Kautschuk, 11 ,nr. 2, febr. 1964, p. 65—66**).

Rășini obținute prin copolimerizarea grefantă a șelacului. Șelacul constă din lactide ale unor hidroxiacizi alifatici și cicloalifatici asociate în molecule mari prin legături chimice sau numai prin legături de hidrogen.

La copolimerizări prin grefare cu monomeri vinilici sau acrilici grupele funcționale ale șelacului rămîn intacte și se formează rășini peliculogene care, alături de proprietăți noi, mai păstrează și proprietăți specifice ale șelacului. Prin etoxilare cu etilenoxid se formează rășini solubile în apă sau alcooli, interesante pentru unele aplicații tehnice. Din șelac etoxilat și acetat de vinil se obțin prin copolimerizare grefantă rășini în dispersii apoase, care nu necesită emulgatori și care dau pelicule cu bună stabilitate la îngheț, ca și la căldură, cu o foarte bună adeziune și luciu.

(Schmalz, H. F. **Farbe u. Lack, 70, nr. 2, febr. 1964, p. 121–122**).

ELASTOMERI

Polimerizarea butadienei cu halogenuri de titan și derivați ai hidrurii de aluminiu. Se descriu cîteva sisteme catalitice pentru obținerea polibutadienei predominant 1,4-*cis*. Ele sînt formate din halogenuri de titan și hidrură de aluminiu (simplă sau complexă). Toate sistemele conțin iod, fie ca atare, fie sub formă de compuși ioduranți, deoarece prezența acestui element este importantă pentru stereospecificitatea sistemului în sensul urmărit. Astfel, sînt descrise sistemele catalitice $LiAlH_4+TiJ_2Cl_2$ și $LiAlH_4+TiCl_4+J_2$, precum și unele sisteme care conțin o halogeno-hidrură de aluminiu complexată cu o bază Lewis $[AlHJ_2.O(C_2H_5)_2]$ și $TiCl_4$ sau $TiCl_3$ «AA», sau o amidohidrură de aluminiu, împreună cu $TiCl_4+J_2$ sau $TiCl_2J_2$.

(Marconi, W., Mazzei, A., Araldi, M. și de Maldé, M. **Chimica Industria, 46, nr. 3, mart. 1964, p. 245–251**).

Îmbunătățirea rezistenței termice a vulcanizatelor de neopren. Rezistența termică a vulcanizatelor de neopren poate fi substanțial îmbunătățită prin înlocuirea oxidului de magneziu folosit în mod uzual în amestecurile respective cu săruri de calciu.

Studiile efectuate pînă acum au arătat că oxidarea constituie cauza principală a degradării termice a vulcanizatelor de neopren.

Oxizii metalelor prezente în vulcanizatul de neopren reacționează cu clorul acestui polimer, formînd clorura metalului respectiv. Dacă clorura de magneziu astfel formată accelerează oxidarea neoprenului printr-o dehidrohalogenare catalitică, este de presupus că rezistența termică a elastomerului poate fi îmbunătățită prin înlocuirea oxidului de magneziu cu sarea unui metal a cărui clorură este un acid Lewis mai slab decît clorura de magneziu și, prin urmare, cu un efect catalitic de dehidrohalogenare mai puțin pronunțat. Alegerea sărurilor de calciu în acest scop a fost determinată și de faptul că acestea sînt ușor accesibile și netoxice.

(Becker, R. O. **Rubber World, 149, nr. 4, ian. 1964, p. 49–53**).

Controlul masei moleculare a cauciucului alfin. Legat de o nouă metodă pentru prepararea unor polimeri alfinici tipici derivați din butadienă, izopren, piperilenă și stiren și a unor combinații ale acestor monomeri, autorii descriu controlul masei moleculare a polimerilor dienici alfinici ai combinațiilor menționate. S-a constatat că 1,4-dihidroderivații benzenului și naftalinei s-au dovedit a fi excelenți moderatori ai masei moleculare; adăugarea lor nu influențează microstructura cunoscută a polimerilor alfinici.

Producția de catalizatori, moderatori și polimeri a fost studiată pe scară de instalație-pilot, dovedindu-se posibilitatea unui proces continuu de fabricație. În aceeași instalație poate fi obținută o serie întreagă de polimeri și copolimeri cu mase moleculare și compoziții stabilite în prealabil. Polibutadiena alfin cu o cantitate limitată de stiren este în esență o soluție de tip SBR. Copolimerii cu stiren (sau izopren) au fost supuși unor încercări pentru comportarea anvelopelor la drumuri. Uzura și dezvoltarea de căldură observate la aceste anvelope dovedesc că performanța cauciucului este intermediară între performanțele manifestate de SBR și de *cis*-4.

(Hansley, V. L. și Greenberg, H. **Rubber, J., 146, nr. 3, mart. 1964, p. 42–49**).

SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE

Gliftuorul. S-a elaborat un nou preparat zoocid — gliftuorul (amestec de 70–80% α,γ-difluorhidrina glicerinei cu 30–20% α-clor-γ-fluorhidrina glicerinei), care, spre deosebire de alte zoocide, prezintă o toxicitate selectivă apreciabilă pentru animalele cu sînge cald. El se aplică în doze de 0,25–0,5% față de greutatea atractantului. În comparație cu fosfura de zinc și alte zoocide cunoscute, gliftuorul are avantajul solubilității mari în apă, al pierderilor mici la aplicare și al comportării bune în mașinile de aplicare. În afară de aceasta, tehnologia lui de fabricare este mult simplificată.

(Falkenstein, B. I. **Zașc. rast. ot vred. i boleznei, 9, nr. 1, ian. 1964, p. 27–28**).

Eficacitatea economică a folosirii ierbicidelor.

(Dainicenko, G. S., Griazev, I. I., Gheștovt, I. N., Makarov, V. S. și Epaneșenkov, I. B. **Zașc. rast. ot vred. i boleznei, 9, nr. 2, febr. 1964, p. 9–11**).

CHIMIE BIOLOGICĂ

Cercetări recente asupra lizozimelor. Lizozimele reprezintă enzime larg răspîndite, care scindează substanța structurală a pereților celulari ai bacteriilor. Ele dizolvă legăturile β-glicozidice între acidul *N*-acetilmuramic și *N*-acetilglucozamina. Secvența aminoacizilor în albușul oului de găină este de 129 resturi de aminoacizi.

În articol se prezintă proprietățile fizico-chimice, structura și considerații asupra relației dintre structura și activitatea biologică a lizozimei din albușul de ou. În continuare se face un studiu comparativ al lizozimelor de diverse proveniențe și se descriu sumar lucrările recente asupra substratului lizozimei și al acțiunii lui asupra enzimei.

(Jollés, P. **Angew. Chem., 76, nr. 1, 7 ian. 1964, p. 20–28**).

Influența cicloserinei asupra biozintezei glucozaminei și streptomicinei. Din cercetările anterioare a rezultat că amidele participă la formarea streptomicinei ca donori de grupe NH_2 pentru biosinteza glucozaminei — componenta moleculei de streptomicină.

În lucrarea de față se studiază mecanismul și natura proceselor enzimatice cu ajutorul inhibitorilor de tipul cicloserinei în formă racemică. Rezultatele experimentale obținute permit să se afirme că antibioticul cicloserină acționează ca un inhibitor al reacției de transfer al grupei NH_2 din glucozamină la hexoză.

(Severina, V. A., Gorskaia, S. V. și Graceva, I. V. **Dokl. AN SSSR, 154, nr. 4, 1 febr. 1964, p. 960–962**).

Acizii dezoxiribonucleici în soluție. I. Fracționarea și caracterizarea fracțiunilor.

(Sponar, J., Pivec, L., Munk, P. și Šormova, Z. **Collect. czechoslov. chem. Commun., 29, nr. 1, ian. 1964, p. 289–299**).

Produșii metabolici ai microorganismelor. 46. Constituția lancamicinei.

(Keller-Schierlein, W. și Roncari, G. **Helv. chim. Acta, 47, nr. 1, ian. 1964, p. 78–103**).

Sinteza analogului pirimidinic al 3,5-dihidroxidifenilalaninei.

(Șvacikin, I. P. și Berestenko, M. K. **Vestn. M.G.U. 19, seria II, Himiia, nr. 1, ian.-febr. 1964, p. 79–80**).

Despre activarea biotinei.

(Vallotton, M. și Leuthardt, F. **Helv. Chim. Acta, 46, nr. 1, 1964, p. 311–318**).

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea aurului în silice prin analiza de activare. S-a elaborat o metodă pentru determinarea aurului din silice cu ajutorul analizei de activare cu neutroni. Aurul s-a separat din probele iradiate prin extracție cu eter dietilic și s-a reextras de două ori cu HCl 2*M*.

Determinarea cantitativă a aurului s-a făcut comparînd intensitatea liniilor caracteristice din spectrul probei iradiate şi al unei probe-etalon. În cazul unei iradieri de intensitate $1{,}5.10^{12}$ neutroni. cm^{-2}, s^{-1} s-au luat pentru determinare probe conţinînd 10^{-10} g aur.

(Vobecky, M. şi Knotek, O. **Chem. Listy, 58, nr. 1, ian. 1964, p. 15–17**).

Determinarea unor cantităţi mici de reniu în produsele metalurgice. S-a făcut o analiză comparativă a metodelor existente pentru dozarea reniului. Se descrie metodica de lucru şi se dau rezultatele experimentale obţinute în cazul următoarelor metode de lucru — folosirea cărbunelui activ drept absorbant cu acţiune selectivă pentru separarea reniului de elementele însoţitoare şi impurităţi; eluarea reniului ca perrenat şi dozarea lui polarografică din soluţii de hidroxid de sodiu (cînd reniul este prezent în cantităţi mai mari) sau din soluţii de sulfat de sodiu (pentru urme de reniu).

(Lange, A., Fischer-Bartelk, C., Rill, E. şi Beger, H. **Neue Hütte, 9, nr. 2, febr. 1964, p. 104–110**).

Determinarea spectrofotometrică a cuprului şi fierului în fosforul roşu. Cuprul aflat ca impurităţe în fosforul roşu s-a determinat spectrofotometric în modul următor: dizolvarea probei în acid azotic, evaporare, adăugare de citrat de amoniu, acid etilendinitrilotetraacetic şi dietilditiocarbamat, extracţie cu cloroform. Fierul s-a determinat spectrofotometric prin tratarea probei cu acid azotic, evaporare pînă la apariţia vaporilor de hipoazotidă, hidroliza pirosulfatului, urmată de adăugare de clorhidrat de hidroxilamină, *o*-fenantrolină şi citrat de sodiu.

Erorile medii ale metodei au fost de $\pm$ 0,0001 pentru cupru şi $\pm$ 0,0005 pentru fier. Cantităţile minime de impurităţi care pot fi determinate sînt: 0,0001% Cu şi 0,001% Fe.

(Norwitz, G., Cohen, J. şi Everett, M. E. **Analyt. Chem., 36, nr.1, ian. 1964, p. 142–144**).

Determinarea cantitativă prin cromatografie de gaze a γ-hexaclorciclohexanului în produsul brut de reacţie. Pentru determinarea γ-hexaclorciclohexanului, componenta activă a produselor de clorurare a benzenului, se recomandă o serie de metode analitice, ca, de exemplu, polarografia, spectroscopia IR, metoda biologică, radiochimică etc. care prezintă, însă, fiecare luată în parte, unele dezavantaje, printre care se poate aminti interferenţa celorlalte produse de reacţie, durata excesivă a analizei sau cheltuielile excesive legate de aceasta.

În lucrare autorii descriu o metodă cromatografică simplă şi rapidă de determinare a γ-hexaclorciclohexanului bazată pe separarea produselor pe o coloană cromatografică nr. 20 umplută cu 6% unsoare pentru vid înaintat pe diaforită sau 5% din această unsoare şi 3% ulei de apiezon L pe sterhamol.

Eroarea determinărilor nu depăşeşte $\pm$ 0,2%, iar durata unei analize este de aproximativ 40 min.

Un alt avantaj al acestei metode constă în determinarea procentuală a tuturor celorlalţi izomeri ai probei de analizat.

(Fürst, H., Köhler, H. şi Lauckner, J. **Chem. Techn., 16, nr. 2, febr. 1964, p. 105–106**).

Aparat pentru colectarea şi determinarea rapidă a urmelor de gaze toxice în aer. S-a pus la punct un aparat nou în care se realizează o dispersie foarte bună a indicatorului sub formă de pulbere, cu ajutorul unui curent de aer, care permite determinarea gazelor toxice din acest curent pînă la o concentraţie de 0,01 p.p.m. Avantajul acestui aparat constă în dispersarea substanţei indicatoare, care în aparaturile obişnuite funcţionează sub formă de strat fix, astfel încît se realizează o mărire considerabilă a sensibilităţii metodei.

Părţile componente ale aparatului sînt: o pompă centrifugă, cu un debit de 100 l/h, prevăzută cu un motor electric, un rotametru pentru aer, un filtru tambur şi dispozitivul de absorbţie propriu-zis, confecţionat dintr-un tub conic de sticlă care are la ambele capete cîte o sită de filtrare, iar în interior, silicagel impregnat cu indicatorul respectiv.

Se descriu modul de funcţionare, şi determinările pentru hidrogen arseniat, bioxid de sulf, vapori de mercur, de anilină etc.

(Lidzey, R. G. şi Longmaid, F. M. **Chem. and Ind., nr. 4, ian. 1964, p. 150–151**).

Determinarea telurului în cantităţi de microgame prin polarografie în curent alternativ. Cantităţi de telur de ordinul 10^{-4}–10^{-3}% din diferite produse ale matalurgiei neferoase pot fi determinate în soluţii acide 1*M* cu ajutorul polarografiei în curent alternativ. S-a lucrat în soluţii 1*M* de HCl, HBr, HI, H_2SO_4, H_3PO_4, $HClO_4$ şi acid tartric. Potenţialul de semiundă al telurului este de $-0{,}52$V. S-au studiat caracterul procesului de reducere a telurului în aceste condiţii şi influenţa vătămătoare a altor elemente. Eroarea relativă a determinării este de 5–20%. Durata unei determinări este de circa patru ore.

(Paţ, P. G., Ţfasman, S. B. şi Semocikina, T. V. **Zavods. labor., 30, nr. 2, febr. 1964, p. 140–147**).

Analiza colorimetrică a urmelor de impurităţi în argint de înaltă puritate. Determinarea Au, Pb, Bi şi Al cu ajutorul unei săruri de lantan. S-au determinat urmele de Al, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb şi Zn aflate în cantităţi de ordinul a 10^{-5}–10^{-6}% în argint de înaltă puritate. Metoda propusă permite determinarea tuturor acestor impurităţi într-o probă de 10 g argint. Se dizolvă proba în acid azotic, se adaugă o sare de lantan, după care se adaugă amoniac. Se formează un precipitat de $La(OH)_3$ care antrenează impurităţile de Au, Pb, Bi, Fe şi Al. După redizolvarea precipitatului în acid clorhidric diluat se determină succesiv impurităţile din soluţie.

Filtratul rămas după precipitarea $La(OH)_3$ se acidulează cu HNO_3 şi se precipită argintul ca AgCl. Din soluţie se extrag Cu, Zn, Cd, Ni şi Co cu ditizona şi se determină apoi colorimetric cu reactivi specifici.

Se dau tabele cu rezultatele unei serii de analize.

(Marczenko, Z. şi Kasiura, K. **Chem. Analit. (Warszawa), 9, nr. 1, ian. 1964, p. 87–95**).

Determinarea colorimetrică a vitaminei A şi a compuşilor ei cu ajutorul acidului trifluoracetic.

(Dugan, R. E., Frigerio, N. A. şi Siebert, J. M. **Analyt. Chem., 36, nr. 1, ian. 1964, p. 114–117**).

Determinarea complexometrică a cesiului.

(Cygański, A. **Chem. Analit. (Warszawa), 9, nr. 1, ian. 1964, p. 103–105**).

Studiul cu ajutorul spectroscopiei în infraroşu a soluţiilor solide de germanat de cobalt — ferit de cobalt.

(Preudhomme, J. **Spectrochim. Acta, 20, nr. 3, mart. 1964, p. 275–283**).

Determinarea fosforului în oţel, fier brut şi ferovanadiu cu ajutorul unei coloane cu schimbători de ioni.

(Vigh, K., Inczédy, J. şi Erdey, L. **Magyar Kémiai Folyoirat, 69. nr. 2, febr. 1964, p. 73–75**).

Determinarea spectrală a impurităţilor în bioxidul de titan.

(Fratkin, Z. G. **Zavods. labor., 30, nr. 2, febr. 1964, p. 170–172**).

Elaborarea materialelor electrotehnice. În prezent, în electrotehnică se utilizează un mare număr de materiale oxidice. O deosebită importanţă o au din punct de vedere electrotehnic oxizii metalelor de tranziţie ale sistemului periodic. Aceşti compuşi oxigenaţi au fost studiaţi în lumina caracteristicilor lor electrotehnice fundamentale (dielectrice, semiconductoare şi feromagnetice) putîndu-se deduce următoarele reguli referitoare la utilizarea lor în electrotehnică:

a) ca dielectrice corespund: oxizii metalelor cu valenţă stabilă (Ti, Nb, Zr);

b) ca semiconductoare: oxizii metalelor cu valenţe variabile;

c) ca fero- şi ferimagnetice: oxizii metalelor cu moment magnetic.

Din punctul de vedere al structurii mineralogice, s-au studiat structurile de tip spinel, perowskit şi unele tipuri de structuri noi.

(Jonker, C. H. **Angew. Chem., 76, nr. 4, 21 febr. 1964, p. 175–183**).

Date economice privind fabricarea acetilenei.

(Zundel, M. J. **Chim. et Ind., 91, nr. 2, febr. 1964, p. 99–109**).

Noi utilizări ale spumelor apoase.

(Aidun, A. E., Grove, C. S. Jr. şi Meldrum, N. D. **Chem. Engng., 17 febr., 1964, p. 92**).

Cărți noi

A. IANU:

Chimia anorganică.

Vol. I, Editura didactică și pedagogică, București, 1963, 536 p., 142 fig., 35 tabele, format 230×170 mm.

Editarea unui curs universitar nu prezintă interes numai pentru studenții cărora le este adresat, ci și pentru cadrele tehnice din domeniul respectiv, în vederea reîmprospătării și completării cunoștințelor. Cercul celor cărora le va folosi o asemenea lucrare este mult mai larg atunci cînd este cazul unui obiect principal de studiu. În această categorie intră și «Chimia anorganică», vol. I., în care sînt tratate în prima parte legile fundamentale ale chimiei, structura atomilor și moleculelor, iar în partea a doua, metaloizii.

Modul cum este prezentat materialul în prima parte a volumului este bun. Sistematizarea materialului, abordarea diverselor capitole din fizică și chimie-fizică (pentru completarea cunoștințelor) necesare unei înțelegeri mai bune a noțiunilor caracterizează această parte a lucrării. Este evident că accentul este pus pe studiul structurii atomului și nucleului atomic, acordîndu-se o mare atenție legăturilor chimice și, bineînțeles, structurii moleculelor. Materialul este prezentat la un nivel superior, fiind trecute în ansamblu multiplele aspecte ale acestor probleme de structură chimică, precum și legătura dintre sistemul periodic și repartiția electronilor în păturile învelișului electronic al atomului.

În condițiile actuale de dezvoltare deosebită a stadiului structurii materiei și a interesului general pentru aceste probleme, o lucrare de nivel superior trebuia însă «să fie la zi» în acest domeniu prezentînd și ultimele realizări ale științei. Din păcate, în această lucrare nucleul atomic este uimitor de «sărac în particule», nefiind amintiți nici mezonii, hiperonii etc. sau antiparticulele. Afirmația repetată «conform concepției moderne nucleul este format din protoni și neutroni» p. 190 ș.a. se impune a fi total revizuită. Dacă studiile atomului cu ajutorul spectrelor optice și al spectrelor cu raze X sînt foarte pe larg dezvoltate, nu este nici amintită concepția actuală a structurii atomului pe baza mecanicii ondulatorii, ceea ce constituie o lipsă serioasă. În această situație este de la sine înțeles de ce nu sînt dezvoltate noțiunile de orbitali (atomici, de legătură și moleculari). Chiar dacă aceste noțiuni ar urma să fie completate la cursuri în anii următori de studii, ele puteau fi tratate într-o măsură mai restrînsă, dar în nici un caz omise.

Față de cele arătate nu ar mai constitui o lipsă faptul că, în această primă parte a volumului I, nu sînt introduse capitole de cinetică chimică, termochimie și termodinamică chimică. Aceste capitole ar fi fost deosebit de utile pentru înțelegerea multor reacții și procedee expuse în partea a doua a volumului de față și în volumul II.

Partea a doua a lucrării, consacrată metaloizilor, prezintă multiple calități, care trebuie subliniate. Dacă și în această parte sistematizarea este o trăsătură de bază, bogăția de date preparative este a doua trăsătură. Autorul nu a pierdut din vedere că lucrarea este adresată viitoarelor cadre de ingineri și, ca atare, a procedat foarte bine prezentînd mai întîi metode de preparare în laborator și apoi procedee industriale pentru fiecare element sau compus principal al său. Metodele industriale sînt redate destul de bine, fără a îngreuia prezentarea cu date tehnologice, care constituie obiectul cursurilor de specialitate. Bazele proceselor tehnologice «sînt prinse» în fiecare caz, și aceasta este cel mai important.

Dacă se acordă o dezvoltare deosebită acelor capitole în care sînt cuprinse procedee tehnologice de mare importanță industrială, mai sînt unele omisiuni. Astfel, fabricația azotatului de amoniu este sumar amintită, precum și cea a îngrășămintelor termofosfatice. Era foarte indicat să se dezvolte fabricarea NH_4NO_3 și a îngrășămintelor pe baza acestuia, care se produc la noi în țară. În același mod ar fi fost bine să fie arătate procedeele termice de transformare a fosfatului tricalcic natural în forme asimilabile pentru plante. Totodată trebuie arătat că o dezvoltare în legătură cu carburile de importanță tehnică urmează a fi făcută la fiecare metal în parte, în volumul II, deoarece în acest volum se trec în revistă numai aceste combinații.

Apare ca o clasificare aparte faptul că gazele nobile sînt trecute ca un subcapitol la grupa azotului. Dacă această clasificare suferă sub aspectul sistematizării, și nu ar avea o importanță de prim ordin, mai important este faptul că nu sînt arătate ultimele realizări în acest domeniu. Obținerea compușilor xenonului și ai altor gaze nobile aruncă o lumină nouă asupra acestor «gaze inerte» și asupra stabilității octetului electronic periferic.

Completarea lipsurilor arătate într-o ediție viitoare va ridica valoarea acestei lucrări, deosebit de utilă pentru cei interesați.

S. FEYER și I. PRECUP:

Aditivi pentru uleiuri minerale.

Editura tehnică, București, 1964, 239 p. 74 tabele, 41 fig., format 200×130 mm.

Această lucrare cu caracter monografic, care cuprinde multiplele probleme teoretice și practice ale aditivării uleiurilor lubrifiante, are rolul de a pune la dispoziția celor interesați un material documentar foarte util. Modul în care a fost prelucrată bogata bibliografie consultată de autori determină ca această carte să prezinte importanță atît pentru cei ce activează în acest sector cît și pentru cercetătorii chimiști. Deoarece în tehnica modernă se folosesc uleiuri lubrifiante numai aditivate, autorii au căutat să scoată în evidență acțiunea a diferiți aditivi, importanța lor și, legat de aceasta, aspectele tehnico-economice ale aditivării. Abordînd probleme teoretice și practice, aspecte tehnologice și economice, lucrări de cercetare și control în domeniul aditivării uleiurilor, cartea redă un tablou destul de complet asupra acestui domeniu.

Trebuie remarcată în primul rînd sistematizarea întregului material. După un capitol în care este studiat procesul de ungere, urmează prezentarea diverselor clase de aditivi, mai întîi aditivii care îmbunătățesc calitățile de ungere ale uleiurilor și apoi cei care favorizează păstrarea calităților uleiurilor în cursul exploatării. Din prima categorie fac parte aditivii depresanți, cei folosiți pentru îmbunătățirea viscozității și a capacității de ungere a lubrifiantului (onctuozității și rezistenței filmului). În a doua categorie au fost cuprinși aditivii antioxidanți, anticorosivi, antispumanți, detergenți și cei folosiți contra ruginii. Fiecărei clase de aditivi îi este consacrat cîte un capitol în care este expus mecanismul acțiunii aditivilor respectivi, sînt prezentate principalele tipuri de aditivi din acea clasă și analizați factorii care influențează acțiunea aditivilor.

Principalele tipuri de aditivi sînt prezentate într-o formă cît mai sistematizată. Ca exemplu se pot lua aditivii antioxidanți care sînt riguros clasificați după grupele funcționale și structura chimică. Autorii s-au orientat just nedezvoltînd aspectele preparative ale fiecărui aditiv, care pot fi cunoscute din manualele de specialitate. Deși sînt arătate succint căile de obținere a acestora și unele proprietăți fizico-chimice, ar fi fost bine să se fi dat indicații bibliografice pentru prepararea fiecărui aditiv.

Sînt indicate foarte multe rezultate obținute în practică cu fiecare categorie de aditivi. Numeroase tabele și diagrame ușurează însușirea bogatului material expus, din care se desprinde variația proprietăților uleiului lubrifiant în funcție de cantitatea și calitatea aditivilor. Trebuie remarcat și faptul că sînt analizate complex proprietățile uleiurilor aditivate; la studierea ameliorării unei proprietăți a uleiului este analizat și modul în care variază celelalte proprietăți ale acestuia.

Aditivilor polifuncționali li s-a acordat o atenție specială, aceștia prezentînd un

deosebit interes practic. Şi în acest caz sînt bine expuse acţiunile acestora şi calităţile dobîndite de uleiuri aditivate.

Un merit al autorilor este acela de a fi scos în evidenţă aditivii fabricaţi în ţară, subliniindu-se modul lor de preparare, calităţile lor şi rezultatele obţinute în exploatare cu uleiurile aditivate cu aceştia. Din cele expuse în lucrare se desprinde şi efortul de cercetare depus la noi în ţară pentru sinteza unor aditivi de eficacitate ridicată pentru uleiurile lubrifiante.

Pentru cercetătorii chimişti, precum şi pentru cei din domeniul aditivilor, cartea de faţă reprezintă un îndreptar şi un imbold pentru noi şi intense cercetări în vederea găsirii de noi metode de sinteză, avantajoase din punct de vedere tehnic şi economic pentru prepararea aditivilor, a căror acţiune este cunoscută. Totodată trebuie cercetate căile pentru sinteze de noi aditivi, ştiind bine că pentru aditivarea uleiurilor minerale se folosesc compuşi de compoziţie extrem de diferită. Ar fi foarte importantă şi studierea posibilităţii folosirii în aditivarea uleiurilor a unor produse secundare rezultate din diverse procese de sinteză.

AL. STEOPOE :

Curs de chimie generală.

Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti 1963, 286 p., 140 fig., format 29×21 cm.

Ceea ce caracterizează această lucrare este legătura foarte strînsă între părţile teoretice şi cele practice, subliniindu-se permanent aspectul aplicativ al noţiunilor teoretice. Obiectivul principal al autorului a fost acela de a da multiple cunoştinţe de chimie fizică, structură fizică şi chimică. Cunoaşterea acestor noţiuni serveşte pentru aprecierea proprietăţilor materialelor, în speţă comportarea lor în condiţii de exploatare.

Astfel, fiind întocmită lucrarea, autorul a procedat bine dezvoltînd anumite capitole legate de structura solidelor, sisteme macro- şi microeterogene, fenomene de suprafaţă, procese de difuziune etc. Este evident că toate acestea au servit pentru stabilirea influenţei structurii asupra proprietăţilor tehnice ale materialelor. Expunerea pe larg a reacţiilor în sisteme eterogene sau a reacţiilor electrochimice care folosesc în continuare pentru studiul coroziunii metalelor serveşte aceluiaşi scop.

Dacă aspectele tehnice nu sînt pierdute din vedere în nici un capitol, nu trebuie considerat că latura teoretică este la un nivel coborît. Dimpotrivă, se remarcă faptul că materialul este expus la un nivel superior, că nu a fost omisă nici una dintre bazele teoretice ale structurii chimice sau chimiei fizice. Dacă acestea nu au fost dezvoltate, se datoreşte faptului că, adresîndu-se unor specialişti cu anumit profil tehnic, autorul a ţinut să se limiteze numai la bagajul de cunoştinţe necesar pentru înţelegerea proceselor care au loc în materialele folosite în tehnică. Lucrarea acoperă acest vast domeniu abordat, fiind expuse toate problemele într-o formă explicită.

Prin modul cum este întocmită, lucrarea prezintă interes nu numai pentru studenţii facultăţilor de construcţii cărora le este destinată, ci şi pentru largi cercuri de tehnicieni şi ingineri din diverse domenii industriale.

Din lista de cărţi noi intrate în Biblioteca Centrului de documentare al industriei petrolului şi chimiei

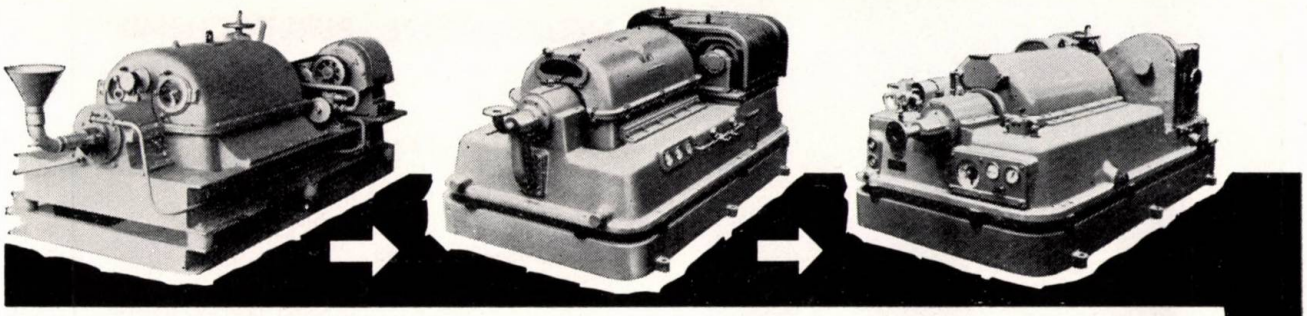
***	Neftehimia. (Poliucenie sîriea i razrabotka proţessov dlea neftehimiceskoi promîşlennosti)	Gostoptehizdat, Moskva, 1963
Fisk, P. M.	Advanced Paint Chemistry	Leonard Hill, London, 1961
Ostroumov, E. A.	The Application of Organic Bases in Analytical Chemistry	Pergamon-Press, London, 1962
Mellan, I.	Industrial Plasticizers	Pergamon-Press, London, 1963
Elliott, R. M.	Advances in Mass Spectrometry	Pergamon-Press, London, 1963
Ignatieff, V.	Efficient Use of Fertilisers	Leonard Hill, London, 1962
Mansel, D.	Infrared Spectroscopy and Molecular Structure	Elsevier, London, 1963
de Boer, J. H.	Journal of Catalysis vol. I — 1962, vol. II — 1963, nr. 1	Academic Press, London, 1962—1963
Jamrack, W. D.	Rare Metal Extraction by Chemical Engineering Techniques vol. 2	Pergamon-Press, London, 1963
Preaniskov, D. N.	Izbrannîe sociemenia. Agrohimia, tom. I	Izdatelstvo selshoseaistvennoi literaturî jurnalov iplakatov, Moskva, 1963

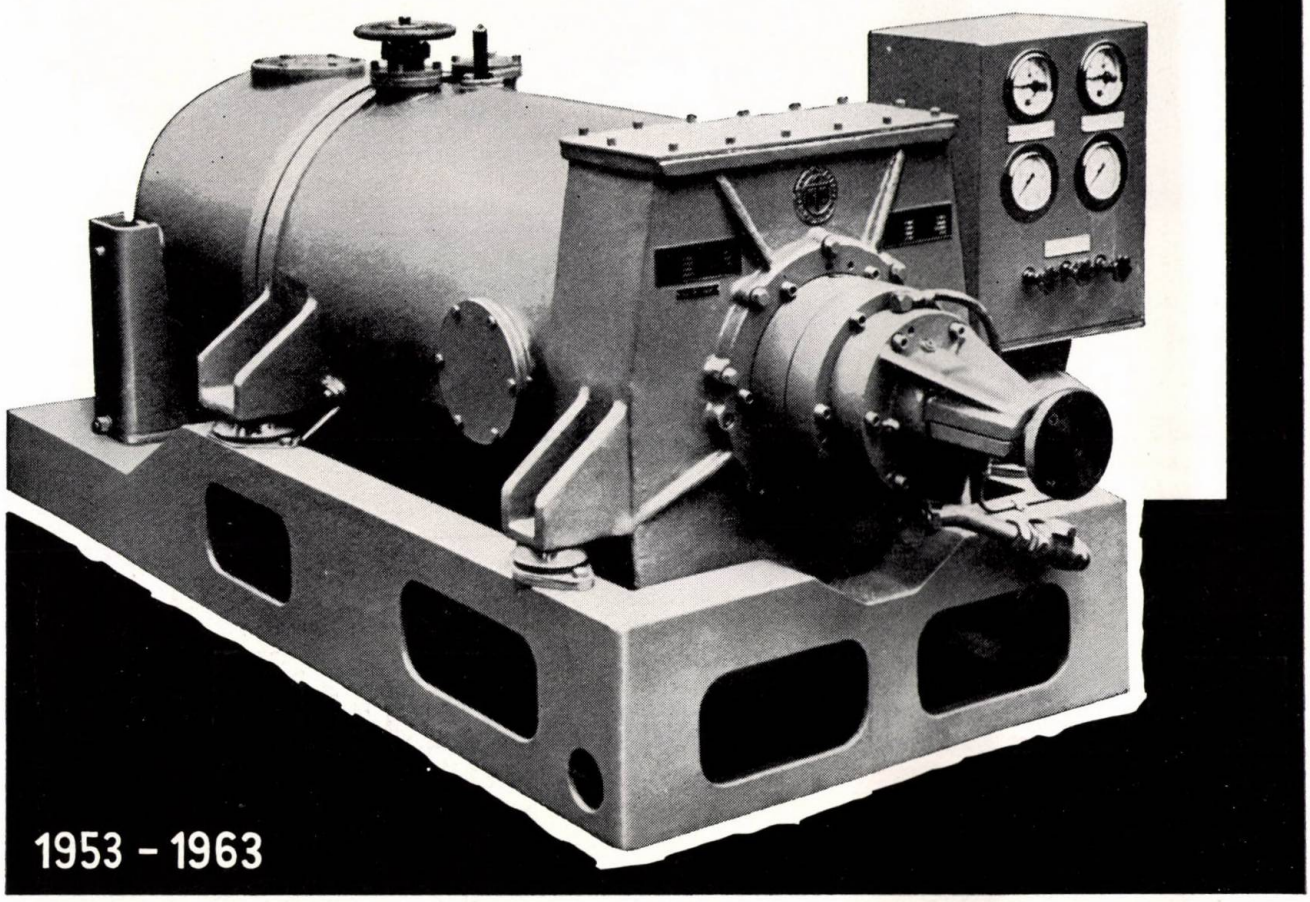
Întreprinderea CHIMIMPORT Bucureşti deţine la serviciul STUDII din str. Academiei nr. 4 o prospectotecă pentru produse chimice. Specialiştii din afara întreprinderii CHIMIMPORT-Bucureşti pot consulta prospecteie în fiecare sîmbătă, între orele 12—14.

În acest scop, ei vor trebui să prezinte o delegaţie scrisă din partea întreprinderii sau instituţiei din care provin.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 14.72.10/176 Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 5. Index 43 404. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11 759/1962.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « Arta grafică », Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti.





DEZVOLTARE CU AJUTORUL VALORIFICĂRII EXPERIENŢEI ACUMULATE

DUPĂ CUM REZULTĂ DIN EXEMPLUL CENTRIFUGEI DE DECANTARE

KVZ 42

Vă rugăm deci să apelaţi de fiecare dată la noi, în special atunci cînd problemele tehnice de separare, pe care le aveţi de rezolvat impun condiţii mai riguroase maşinilor noastre.

KRAUSS-MAFFEI-IMPERIAL

MÜNCHEN-OBERMENZING POSTFACH 20 TELEX 05/23277

Expunem produsele noastre la ACHEMA, Frankfurt/Main sala 3, standul B 13

MEDICAMENTE „BERLIN-CHEMIE"

Juvocirrhol Drajeuri şi suc	Preparat de ficat
Depocid	Sulfonamidă-depot
EAC „Berlin-Chemie"	Antifibrinolitic
Trijodthyronin „Berlin-Chemie"	Hormon al glandei tiroide
Berlicetin	Antibiotic uman cu spectru larg
Chloramphenicol B.P. 58 Drajeuri şi suc	
Cytonal	Citostatic
Mepertan	Dereglări neurovegetative
DDS „Berlin-Chemie"	Dermatitis herpetiformis Duhring
Oestrasid	Hormon folicular de sinteză

şi altele

Cu privire la programul total de livrare vă punem cu plăcere prospecte la dispoziţie.

Informaţii de export prin:
Deutscher Innen-und Aussenhandel
CHEMIE
Berlin C2, Georgenkirchplatz 6—12

VEB BERLIN-CHEMIE
Berlin—Adlershof
Republica Democrată Germană

FABRICA DE CERNELURI
AURORA

BUCUREŞTI

PRODUCE:

ARTICOLE DE BIROU

Calitate superioară
Sortiment complet

Cerneluri de scris — pentru stilou şi documente
Hîrtie copiativă
Panglici pentru maşini de scris
Matriţe de reprodus
Pastă albă de lipit
Ceară roşie pentru sigiliu
Gumă de lipit lichidă
Tuşiere şi tuşuri pentru stampile
Tuşuri pentru desen

ŞOSEAUA VIILOR Nr. 85—87 • TELEFON 23.88.20

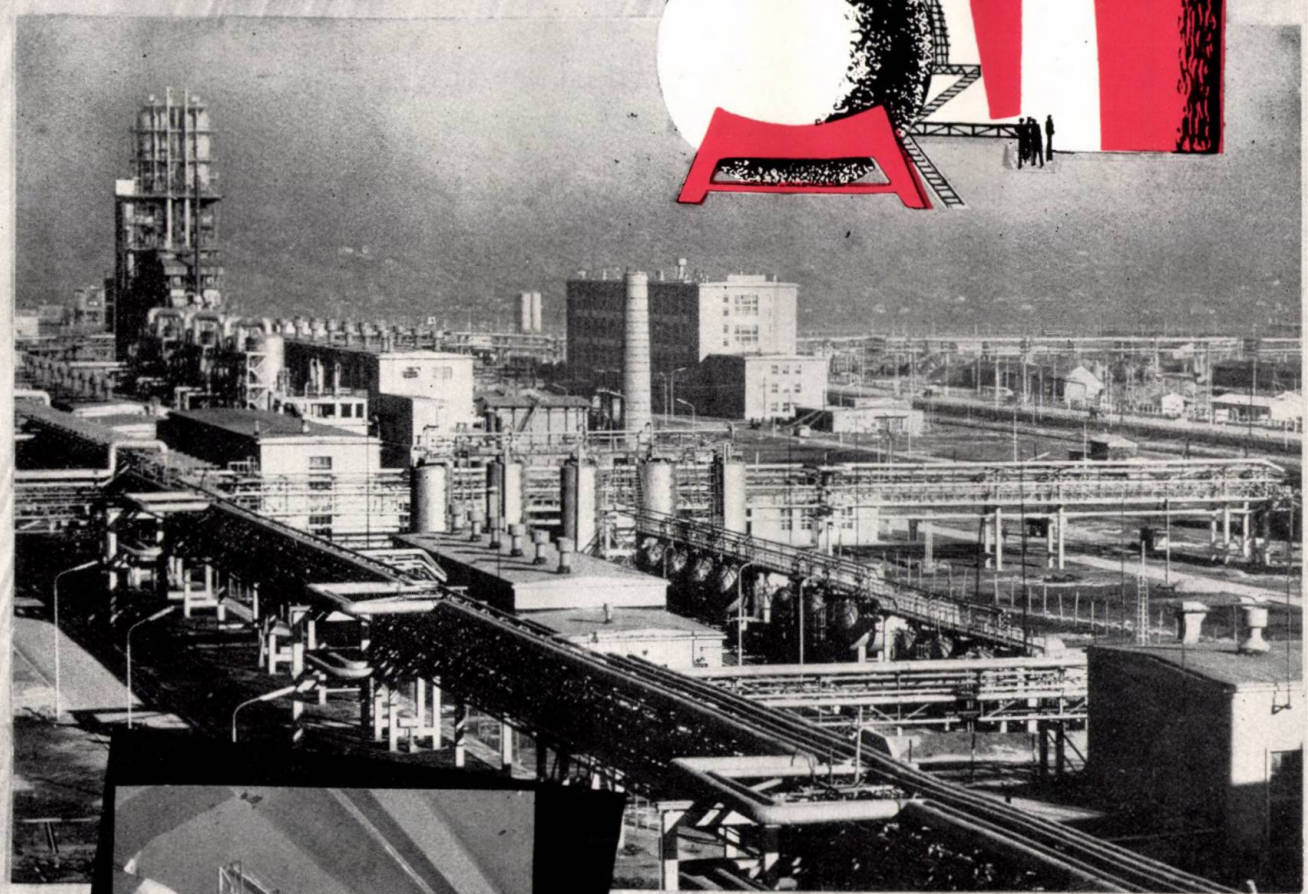
INDUSTRIALEXPORT

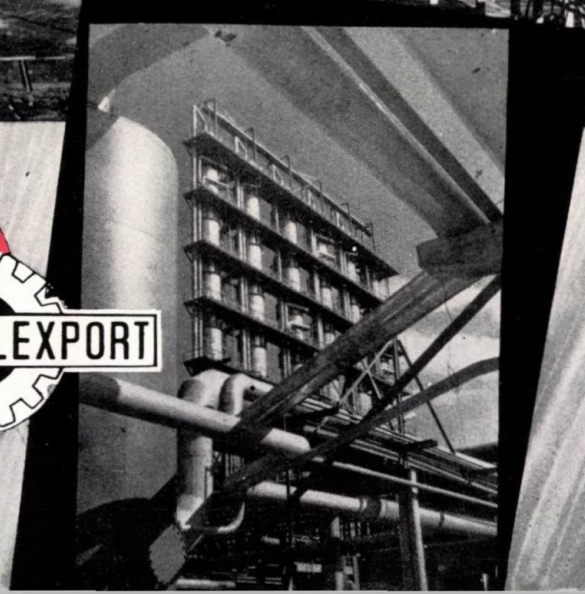
BUCHAREST — RUMANIA
2 Gabriel Peri Street—Telex 224—Telephone 116

FOR THE SETTING UP OF CHEMICAL AND PETROCHEMICAL FACTORIES

secures on the spot, in laboratories and pilot plants, through the specialized Rumanian institutes and works the carrying out of studies concerning raw materials in view of establishing the optimum technological process; draws up any designs required; ensures the prompt delivery of high quality equipment.

Mounting and commissioning as well as the training of operators are provided by highly skilled Rumanian specialists.





INDUSTRIALEXPORT

POUR LA CONSTRUCTION DE FABRIQUES CHIMIQUES ET PETROCHIMIQUES

grâce aux instituts spécialisés et aux usines de la R.P.R., assure l'exécution sur place, en laboratoire et dans des stations-pilote, de recherches concernant les matières premières en vue d'établir le procédé technologique optimum; élabore les projets nécessaires; assure la livraison, à bref délai, d'outillages de qualité supérieure.

Le montage et la mise en route des installations, ainsi que la formation des cadres chargés de les desservir sont effectués par des spécialistes roumains hautement qualifiés.

ABONAȚI-VĂ LA REVISTELE:

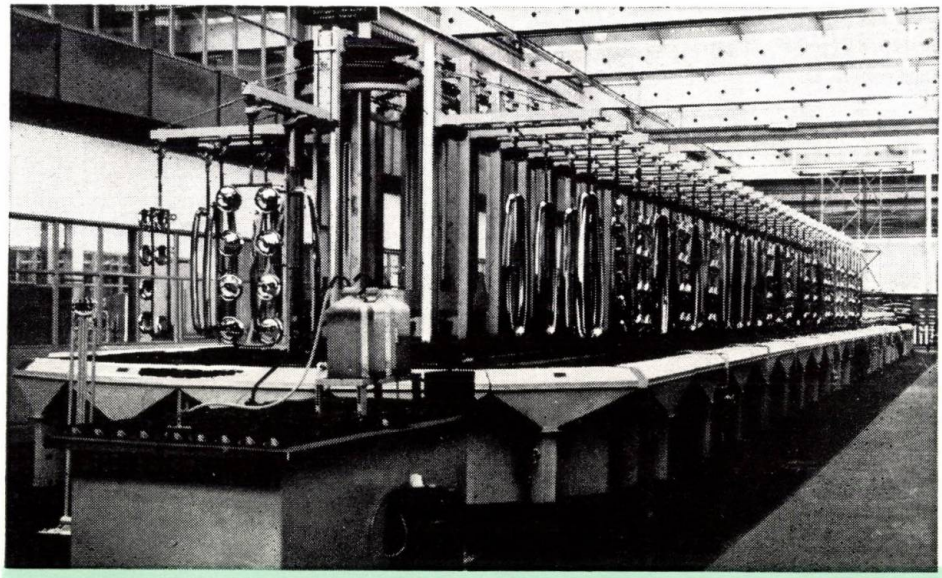
REVISTA DE CHIMIE
PETROL ȘI GAZE
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

EDITATE DE MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI — CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI — ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei, București, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 14.72.10/176, în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie B.R.P.R.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU MUNCITORI, TEHNICIENI ȘI INGINERI ESTE DE LEI 30.
COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUȚII ESTE:

REVISTA DE CHIMIE	LEI 160 apariție lunară
PETROL ȘI GAZE	LEI 100 apariție lunară
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE	LEI 100 apariție lunară
MATERIALE PLASTICE	LEI 150 apariție trimestrială



GALVANOTEHNICĂ MODERNĂ

BLASBERG livrează:

Instalații de mare capacitate și unități de automatizare pentru toate procedeele de înnobilare a suprafeței.
Instalații speciale pentru neutralizarea apelor reziduale.
Chimicale și preparate de mare eficacitate pentru orice tip de tratament superficial al metalelor pe cale galvanică și chimică.

Produse cu destinație specială

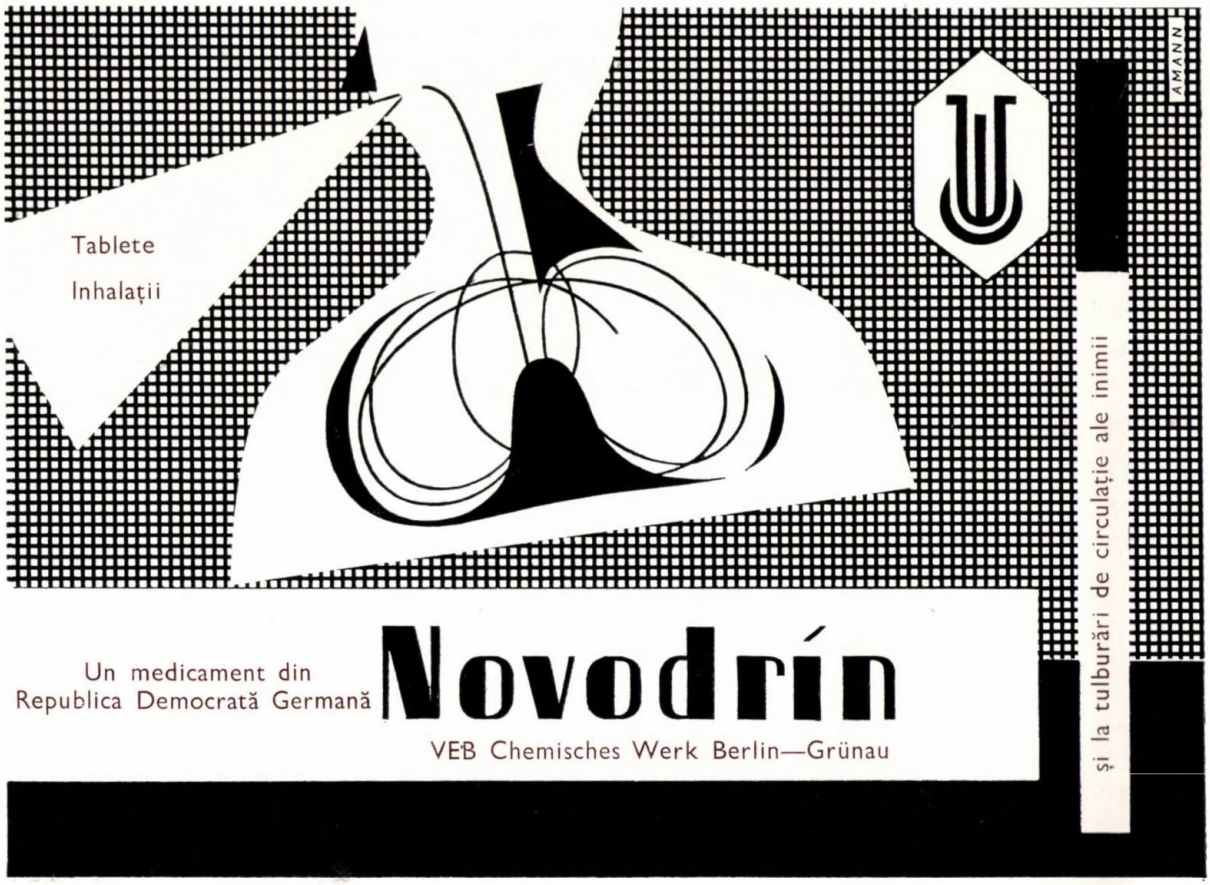
Instalații de automatizare complexă cu program.
Băi de nichelare strălucitoare de mare productivitate pentru densități de curent de pînă la 16 A/dm².
Băi de cromare dură.
Băi de cromare cu autoreglare.
Protectoare de crom pentru evitarea degajării de vapori toxici din băi.
Băi de metale nobile.
Băi de cuprare strălucitoare, acide și alcaline.
Băi de zincare și cadmiere strălucitoare.
Băi de cositorire strălucitoare.
Eloxal strălucitor.
Paste lichide de abraziune și polisare.

CONSULTAȚII TEHNICE GRATUITE

BLASBERG

Friedr. Blasberg, Solingen
G. m. b. H. & Co. KG
Spezialfabrik für Galvanotechnik
Telefon (02122) 78061 · 565 Solingen-Merscheid · FS 08514835
REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ

Pentru terapeutica astmei bronhiale



Un medicament din
Republica Democrată Germană

Novodrín

VEB Chemisches Werk Berlin—Grünau

Pentru diagnostic

la bruceloză	**Brucella abortus – antigen uscat „Dessau"** (WHO — standard)
la listerioză	**Listeria – ser „Dessau"** (OI, II, OV și polivalent) **Listeria – antigen uscat „Dessau"** (Antigen Koch OI, II și OV)
la ornitoză și psitacoză	**Miyagawanella–antigen „Dessau"**
la testul properdin	**Zymosan „Dessau"**

Impfstoffe
DESSAU

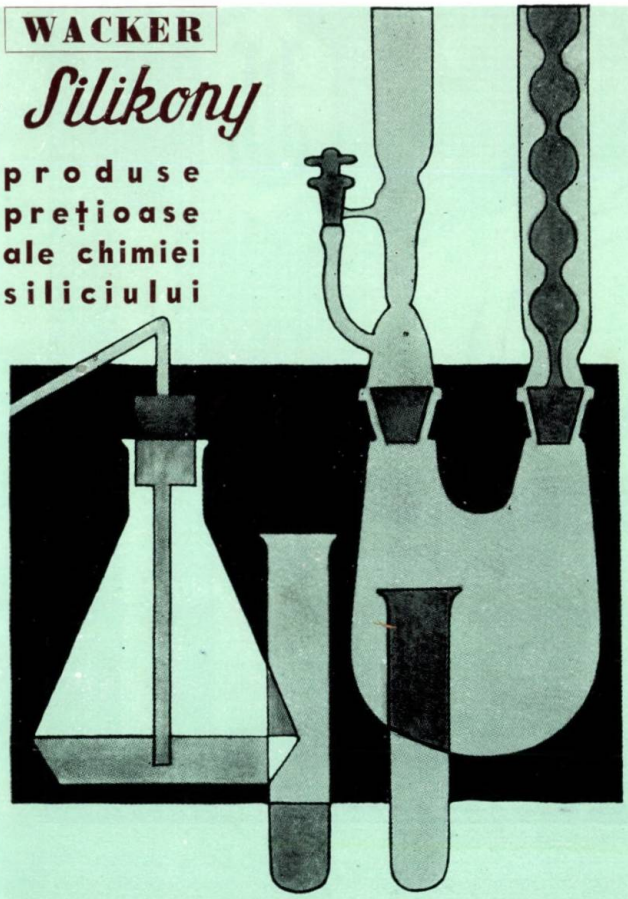
FORSCHUNGSINSTITUT FÜR IMPFSTOFFE DESSAU

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

WACKER

Silikony

produse prețioase ale chimiei siliciului



Uleiuri siliconice
pentru sisteme hidraulice, ca agenți de separare la prelucrarea materialelor plastice, ca agenți de transfer caloric etc.

Paste siliconice
pentru procese de separare, materiale electroizolante etc.

Lubrifianți siliconici
pentru rulmenți și lagăre la temperaturi ridicate și scăzute

Antispumanți siliconici
pentru îndepărtarea spumei din sistemele apoase și neapoase

Agenți de impregnare siliconici
pentru pielărie, construcții, hîrtie și textile

Rășini siliconice
pentru vopsele termorefractare, combinații cu materiale inițiale pentru lacuri organice, lacuri electroizolante etc.

Cauciuc siliconic
vulcanizabil la cald pentru piese turnate și injectate

Cauciuc siliconic
vulcanizabil la rece pentru confecționarea de forme de turnare elastice, ca material de etanșare și căptușire elastic

Vă stăm la dispoziție pentru consultații și material documentar

WACKER-CHEMIE GMBH

München 22, căsuța poștală 1
Republica Federală Germană

Muncitori,

tehnicieni,

ingineri

Editura tehnică publică cărți tehnice în următoarele domenii ale tehnicii și științelor aplicate: metalurgie, construcții de mașini și utilaje, energetică, electrotehnică, automatică, electronică industrială, televiziune, telecomunicații cu fir, chimie, industrie chimică, geologie, mine, petrol și gaze, construcții, materiale de construcții, instalații, industria lemnului, industrie ușoară, industrie alimentară, transporturi, matematică, fizică, dicționare, lexicoane, arhitectură.

Cărțile apărute în Editura tehnică se pot procura:

Din librăriile de la orașe și sate.
Prin magazinele cooperației de consum.
Prin difuzorii de cărți din întreprinderi și instituții.
Prin difuzorii de cărți din comune și sate.

Pentru a contribui la îmbunătățirea activității editoriale cu privire la literatura tehnică, trimiteți observațiile și propunerile dvs. la:

EDITURA TEHNICĂ
STR. ȘTIRBEI VODĂ, Nr. 37
RAIONUL „16 FEBRUARIE"
BUCUREȘTI

Coloram
CODLEA

COLORAM

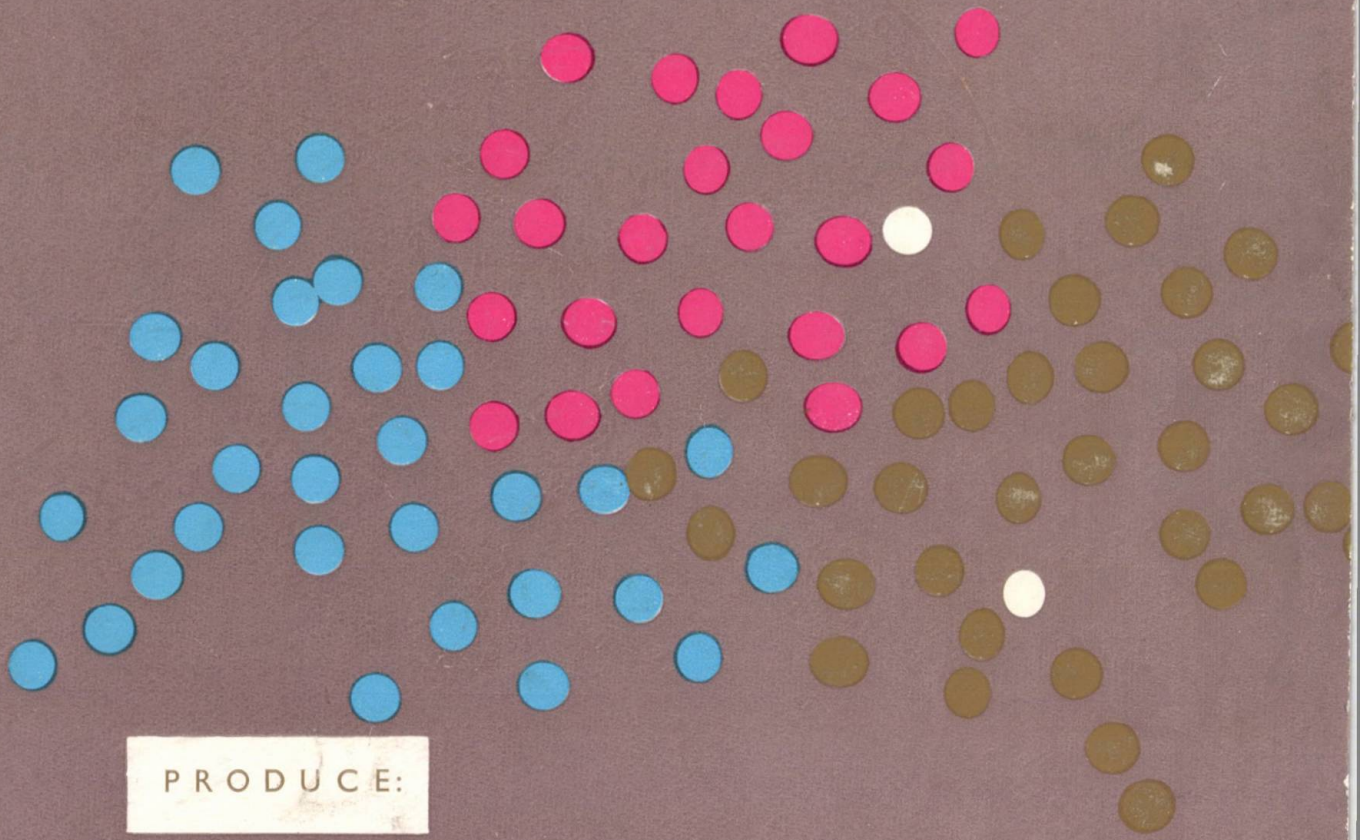
CODLEA

COLORANȚI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ȘI DE PIELĂRIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HÎRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

FABRICA solventul

TIMIȘOARA IV

SPLAIUL N. TITULESCU Nr. 31



PRODUCE:

SOLVENȚI

Acetonă
Butanol
Spirt din butanol
Acetat de amil

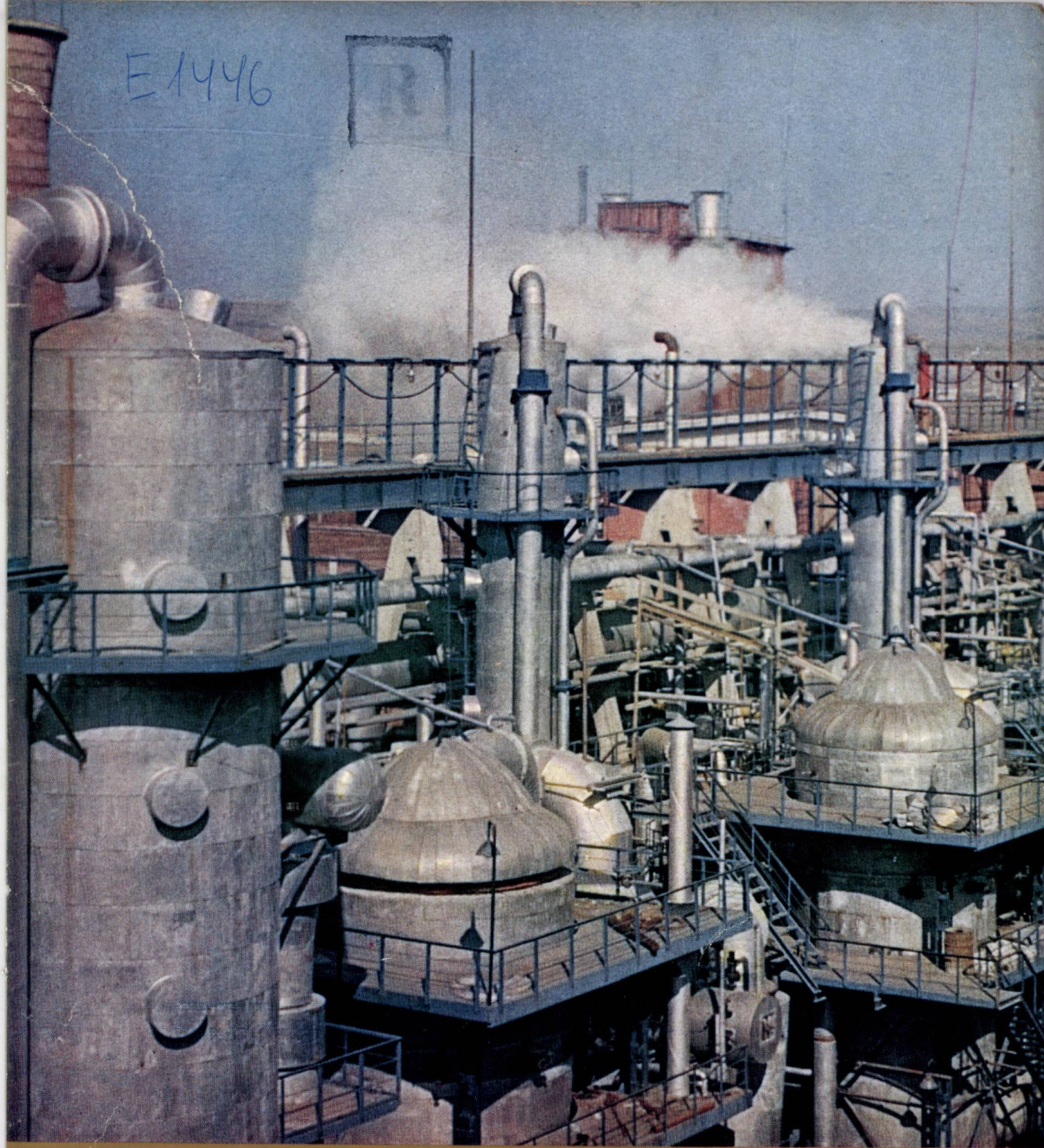
PLASTIFIANȚI

Dibutilftalat
Ftalat mixt cu alcooli C_5—C_6
Dioctilftalat
Diizooctilftalat
Ftalat mixt cu alcooli C_7—C_9
Dinonilftalat
Ftalat mixt cu alcooli C_{10}—C_{11}
Diizooctilsebacat
Diizooctiladipat
Diamilftalat

ALTE PRODUSE

Acid lactic tehnic 50 %
Acid lactic tehnic 80 %
Carbonat de calciu precipitat
Anhidridă ftalică

E 1446



REVISTA DE CHIMIE

8

București—Romînia august 1964 vol. 15, p. 443—530

Sole exporters in Romania for:

Inorganic Chemical products

Chloro-sodium products, calcium carbide, sodium bichromate, carbon-black, sodium bicarbonate, etc.

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

Organic chemical products

formic acid, oxalic acid, aromatic hydrocarbides, phenol, intermediates for dyestuffs, solvents, organic dyestuffs, polyvinyl chloride, lacquers and paints, bleached reed pulp, synthetic rubber, reclaimed rubber, petroleum jelly and white oils, castor oil, synthetic detergents, chlorinated insecticides, essential oils, etc.

Polyvinyl chloride
Polystyren
Porous amynoplaste
Phenoplaste
Pharmaceutical substances and medicines
Chemical reagents
Cosmeticals and perfumery

CHIMIMPORT

STATE ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE
Bd. Republicii No. 10 — Telex No. 215
P.O. Box 525 — Telephone: 16.06.36
Telegraphic address: ,,CHIMIMPORT" Bucharest

MINERALIMPORTEXPORT

OFFERS

DIFFERENT ASSORTMENTS OF A HIGH QUALITY OF CEMENT

MINERALIMPORTEXPORT
BUCHAREST—RUMANIA
COLONADELOR ST. 3
PHONES: 15.09.30
TELEX: 339

REVISTA DE CHIMIE

M. FLORESCU. **Realizări în industria chimică din R.P.R.** 443—448

NOI COMBINATE

GH. MANOLESCU. **Cîteva aspecte de la Combinatul chimic — Craiova** 449—452

I. PAVLON. **Fabricarea aluminiului. Uzina de alumină de la Oradea şi Uzina de aluminiu de la Slatina** 453—455

* * * **Noua uzină pentru metalurgia cuprului** 456—458

C. SAVA. **Fabricarea policlorurii de vinil la Combinatul chimic — Borzeşti** 459—462

AGROCHIMIE

I. DELEANU. **Mai multe îngrăşăminte chimice de bună calitate pentru agricultură** 463—469

I. HUDEA. **Amoniacul, baza îngrăşămintelor cu azot** 470—474

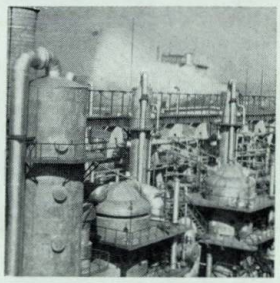
A. VELNICERIU. **Fabricarea insecticidului Dibutox** 475—477

INDUSTRIA ORGANICĂ DE BAZĂ

M. STĂNCIULESCU. **Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice — Oneşti** 478—482

I. MARINESCU. **Uzina de anvelope «Danubiana»** 483—488

A. S. BANCIU. **Direcţii de chimizare în R.P.R.** 489—496



Fotografia de pe coperta I: Instalaţia de conversie a metanului de la fabrica de amoniac din cadrul Combinatului de îngrăşăminte cu azot—Piatra Neamţ.

Our front cover shows the methane conversoni plant from the ammonia factory of the N-fertilizer combine—Piatra Neamţ.

CUPRINSUL

CERCETARE

C. DRĂGULESCU, I. KYRI şi M. OPRESCU. **Obţinerea şi separarea compuşilor de niobiu şi tantal** 497—501

I. V. NICOLESCU. **Probleme actuale şi de perspectivă ale catalizei eterogene** 502—504

D. GOIDEA. **Obţinerea compuşilor acrilici şi metacrilici pe baza proceselor de chimizare a hidrocarburilor** 505—509

I. MOLDOVAN, A. MOSCOVICI, C. TEODORESCU şi V. GACIU. **Instalaţie semiindustrială pentru fabricarea germaniului de înaltă puritate** 510—513

PREGĂTIREA CADRELOR

EM. BRATU. **Ingineria chimică** 514—517

M. ZAPAN. **Pregătirea cadrelor pentru industria chimică** 518—522

CRONICĂ 523—525

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI 525—526

NOUTĂŢI DIN DOMENIUL EXPORTULUI DE PRODUSE CHIMICE ROMÎNEŞTI 527—528

RECENZII 529—530

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **Edith Beral,** prof. dr. ing. **E. Bratu,** membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Diaconescu,** acad. prof. dr. **C. Drăgulescu,** ing. **D. Goidea,** acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu,** Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu,** acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** ing. **I. Velea,** prof. dr. ing. **M. Zapan.**

Contents

M. FLORESCU,

Achievements of the chemical industry in the R.P.R. ..... 443—448

New aggregate chemical plants

GH. MANOLESCU,

Some aspects concerning the Craiova Chemical Works ..... 449—452

I. PAVLON,

Aluminium production. The alumina plant from Oradea and the aluminium plant from Slatina ..... 453—455

***,

A new plant for copper metallurgy 456—458

C. SAVA,

The production of polyvinyl chloride at the Borzești Chemical Works 459—462

Agricultural chemistry

I. DELEANU,

More high-quality chemical fertilizers for agriculture... ..... 463—469

I. HUDEA,

Ammonia as the basis of nitrogen fertilizers ..... 470—474

A. VELNICERIU,

The manufacture of the „Dibutox" insecticide ..... 475—477

Basic organic industry

M. STĂNCIULESCU,

The Onești Aggregate Plants for synthetic rubber and petrochemical products ..... 478—482

I. MARINESCU,

The „Danubiana" tyre plant.. 483—488

A. S. BANCIU,

Trends in chemical treating of natural raw materials in the R.P.R. 489—496

Research activities

C. DRĂGULESCU, I. KYRI and M. OPRESCU,

The obtention and separation of niobium and tantalum compounds.. 497—501

I. V. NICOLESCU,

Some actual and prospective problems of heterogenous catalysis... 502—504

D. GOIDEA,

Obtention of acrylic and metacrylic compounds on the basis of hydrocarbon chemization processes..... 505—509

I. MOLDOVAN, A. MOSCOVICI, C. TEODORESCU and V. GACIU,

A half industrial plant for the manufacture of high-purity germanium 510—513

Training and educational problems

EM. BRATU,

Chemical engineering ..... 514—517

M. ZAPAN,

The training of technical staff for the chemical industry ..... 518—522

Chronicle ..... 523—528

New Books ..... 529—530

M. Florescu; **The achievements of the chemical industry in the R.P.R.**

The article describes the impetuous development of the Rumanian chemical industry over the last 20 years and especially during the 1960—1963 period in all of its main sectors; fertilizers, plastics, synthetic fibres, synthetic rubber, synthethic resins, dyestuffs and drugs, as well as in the field of inorganic and basic organic chemistry. Based on up-to-date technology and equipment the Rumanian chemical industry presented an average annual increase rate of 25,6% during the 1960—1963 period, as compared to the average annual increase rate of the whole industry which amounted to 14,6%. The 1959 investments in the chemical industry represented 19,3% of the total industrial investments and a 20% share has been provided for the 1960—1965 period.

Rev. Chim. **15**, 8, p. 443
D.C. 66.013 (498)

Gh. Manolescu: **Some aspects concerning the Craiova Chemical Works.**

The Craiova Chemical Works has been designed for a superior turning to account of methane gas by means of the partial oxidation process with obtention of acetylene and ammonia as basic raw materials for two important production sectors.

On the line of acetaldehyde one obtains by using acetylene as a raw material buthanol, octanol, acetic acid polyvinyl acetate etc. In the ammonia sector, nitrogen and urea fertilizers are being produced.

The capacity of the production sections is on a level with world capacities. The working regime is of a modern aspect, characteristic for the production process of this industrial unit. The cost price of nitrogen fertilizers is by 32—34% lower as compared to other similar Rumanian plants and even by 70% lower in the case of vinyl acetate.

The introduction of the products of the Craiova Chemical Works into the economic circuit of the R.P.R. will lead to an increased economic efficiency in the consumption sectors and new favourable potentialities in the field of exports.

Rev. Chim. **15**, 8, p. 449
D.C. 66. 013 (498): 631. 84: 661. 53: 547.211

I. Pavlon: **Aluminium production. The alumina plant from Oradea and the aluminium plant from Slatina.**

The research work carried out by the Geological Committee of the R.P.R. solved the problem of indigenous bauxites, which by washing and crushing reached a minimum content of 55% Al_2O_3 and maximum 4,5% SiO_2 (in addition to Fe, Ti etc.).

The classical Bayer process has therefore been adopted in manufacturing alumina within the plant built in Oradea near some bauxite deposits and a big thermopower.

Alumina electrolysis will be achieved in 1965 in the plant now on construction at Slatina, an important energetic junction supplied with electric current by the Craiova thermopower station, the Argeș hydropower station and in future by the Danube hydropower station.

The aluminium plant with a capacity of 50 000 t/year also includes the electrode and graphite factory, the aluminium foundry and fluorine recovery. The technical documentation is provided by the French firm "Péchiney".

Possibilities have been provided for the further extension of this chemical plant.

Rev. Chim. **15**, 8, p. 453
D. C. 661. 862. 22: 546. 623—31: 669. 71 (498): 546.621

***: **A new plant for copper metallurgy.**

A new sector for electrolytic copper production of a capacity of 40 000 t/year is under construction within the framework of the Chemical Works in Baia-Mare. The location of this unit, which meets the requirements of world technique, has been determined by the vicinity of raw material sources and availability of skilled manpower.

The usual copper concentrates with 18—20% Cu and 30—34% S allow to apply the classical technological systems, but the existence of important amounts of gold-containing pyrites with absolute 46% S requires a most efficient melting technology namely the suspension melting worked out by the "Outokumpu" firm from Finland.

Particular attention was paid to the automation of the melting process. The converting gases are used to manufacture sulphuric acid.

The electrolysis plant is supplied with continuous current by silicon rectifiers. Most of the equipment required by this new factory is supplied by indigenous metallurgical works.

Rev. Chim. **15**, 8. p. 456
D.C. 669.337: 546.56—1

C. Sava: **The production of polyvinyl chloride at the Borzești Chemical Works.**

One describes the manufacturing technology of vinyl chloride and polyvinyl chloride as applied at the Borzești Chemical Works. The respective plant has been set on function in 1963 being expected to reach an annual production of 36 000 tons of vinyl chloride by the end of 1964. The technological process in roughly as follows: acetylene is obtained by electrocracking of methane gas, the reaction gases containing 13—16% acetylene; acetylene purification is done by *N*-methylpyrrolidine and by absorption-desorption with hydrocarbonate solvents up to a purity of 99,9%.

Vinyl chloride is obtained by acetylene hydrochlorination. The polymerization is achieved in continuous-running installations following the emulsion and suspension process.

Rev. Chim. **15**, 8, p. 459
D.C. 678.743: 547.324.2

I. Deleanu; **More high-quality chemical fertilizers for agriculture.**

After describing the development of world fertilizer production and the preference for N fertilizers, the author emphasizes the results obtained by the rational use of fertilizers in some State and collective farms of the R.P.R. Some information is also given concerning the production of chemical fertilizers – exclusive achievement of our socialist chemical industry – and the developmental trends of the fertilizer industry in the R.P.R.

Rev. Chim. **15**, 8, p. 463
D.C. 631.8 (498)

I. Hudea: **Ammonia as the basis of nitrogen fertilizers.**

Considering the importance of synthetic ammonia for the production of nitrogen fertilizers, the article discusses the technological processes adopted by the six complex units built over the last 15 years or under construction. The methane gas represents the hydrogen source in all cases. The different variants of methane conversion and post-conversion gas purification technologies are discussed in greater detail.

The construction of high capacity plants is substantiated on the basis of technical and economic indexes.

Rev. Chim. **15**, 8, p. 470
D.C. 661.53 (498): 631.84: 662.767.1.002.3: 546.171.1

A. Velniceriu: **The manufacture of the « Dibutox » insecticide.**

One describes the manufacturing process of the "Dibutox" insecticide based on 4,6-dinitro-2-alkylphenol.

The technological process involves the following stages: phenol sulphonation, alkylation of the *p*-phenol sulphonic acid with obtention of the *p*-2-alkylphenol sulphonic product and nitration of this product.

Some information is given concerning the parameters of the mentioned processes as well as the formulation of the product.

The outstanding efficiency of this product in farming and fruitgrowing has been pointed out by means of biological tests.

An industrial plant designed on the basis of the research work carried out at the Chemical Research Institute has recently been set on function within the framework of the Chemical Works at Făgăraş.

Rev. Chim. **15**, 8, p. 475
D.C. 632. 951: 547.564.3: 634.1/.7

M. Stănciulescu: **The Oneşti Aggregate Plants for synthetic rubber and petrochemical products.**

The article contains a brief description of the three industrial units achieved during the first developmental stage of the Oneşti Aggregate Plants for synthetic rubber and petrochemical products, namely the factories for synthetic rubber, phenol-acetone and polystyrene production.

After shortly describing the methods used to obtain the monomers and commercial rubber, one presents the main technical and economic indexes for the most frequent processes connected with the industrial obtention of the basic monomer – the butadiene.

The main manufacturing stages of phenol and acetone through the intermediary of isopropylbenzene hydroperoxide are then presented.

The choice of this manufacturing process at the phenol-acetone factory within the framework of the Oneşti Aggregate Plants for synthetic rubber and petrochemical products is substantiated by comparing some technical and economic indexes of the main industrial processes.

The last part of the article describes the way of obtaining the pearl-polystyrene of general use, the antishock and expanded polystyrenes.

A schematical presentation is also given of the manufacturing process of the monomer required – styrene – using ethylbenzene as raw material.

The construction and commissioning of these plants in 1962 and 1963 contributed considerably to the development of the Rumanian chemical industry.

Rev. Chim. **15**, 8, p. 478
D.C. 678.762 + 678.746 + 665.547.92 + 547.562.1: 547.284.3

I. Marinescu: **The "Danubiana" tyre plant.**

A description is given of the new "Danubiana" tyre factory put on function in Bucharest in 1962. Some informations are given concerning the building features and the most outstanding aspects of the technological process, insisting on automatic determination in the mixture manufacturing process, on the automatic rubbercloth impregnation and gumming techniques, the automatic vulcanization process and the activity of control and research laboratories of the factory.

Other items briefly discussed concern the energetic sector, transports, workshops, social services and training of the personnel required by this modern tyre factory.

Rev. Chim. **15**, 8, p. 483
D.C. 678.063 (498)

A.S. Banciu: **Trends in the chemical treating of natural raw materials in the R.P.R.**

The Rumanian chemical industry is presented from a new angle. The development of the chemical industry is followed along the main lines adopted in the transformation of raw materials (methane gas, crude oil, salt, pyrite etc.) into finished products. Considerable attention is also paid to the turning to account of intermediate and by-products. This comprehensive presentation of our young and modern chemical industry increasingly based on petrochemistry includes some information concerning the main chemical plants and methods applied. The effect of these methods as well as of high production capacities on the cost price of finished products is also mentioned for certain sectors.

Rev. Chim. **15**, 8, p. 489
D. C. 66. 013 (498): 665. 5. 051: 661. 7: 662. 767. 1. 002. 3

D. Goidea: **The obtention of acrylic and metacrylic compounds on the basis of hydrocarbon chemization processes.**

The results are given of research work connected with the production of acrylic monomers such as acrylamide, acrylic and metacrylic acids, corresponding esters carried out at the "Chimigaz" Institute in Mediaş.

The partial or total hydrolysis process of acrylonitrile or metacrylonitrile as well as the single stage esterification process are studied.

The technologies suggested meet the requirements of continuous processes with yields exceeding 90% in the final products. Pilot-scale researches have also been carried out. The monomers obtained are a good basis for the obtention of high quality polymerized products.

Rev. Chim. **15**, 8, p. 505
D.C. 547.391.1/.3:547.398.1: 678.644/.745

I. Moldovan, A. Moscovici, C. Teodorescu and V. Gaciu: **A half-industrial plant for the manufacture of high-purity germanium.**

The technological process required by the obtention of high-purity germanium by processing germanium concentrates and wastes resulted from other processes has been studied within the Chemical Research Institute.

The laboratory data have been confirmed in the recently built half-industrial plant. The technological process involves the following stages: $GeCl_4$ obtention, purification, hydrolysis, drying and calcination, GeO_2 reduction and zonal melting I and II.

The product obtained meets the quality conditions required by semiconductor techniques.

Rev. Chim. **15**, 8, p. 510
D.C. 546.289 – 1: 669.783.001.6

M. Zapan: **The training of technical staff for the chemical industry.**

The number of workers employed in the chemical industry for the R.P.R. has increased by about 3,6 times since 1950. The courses of chemical vocational schools were attended by 10 585 pupils in 1963 – 1964 i. e. 7,3 times more than in 1948 – 1949. Likewise, the technical master schools were attended by 1 068 pupils, i. e. 4 times more than in 1959 – 1960.

The training of technical staff is also carried out at the job. In 1963, the specialization courses were attended by 56 000 workers, 2 000 masters and technicians and 2 700 engineers.

The chemical engineers are trained within the framework of Polytechnical Institutes (1 009 students in 1948 – 1949, 3 385 students in 1963 – 64) and the chemists are studying in Universities. Besides chemical science, the future specialists are going thoroughly into physics, mathematics, mechanization, automation economy, production management, labour protection.

The increased chemical production in the R.P.R. determined an ever increasing number of well-trained technical staff.

Rev. Chim. **15**, 8, p. 518
D.C. 66.007.2

Содержание

М. ФЛОРЕСКУ,
Достижения химической промышленности в РНР ..... **443—448**

Новые комбинаты

Г. МАНОЛЕСКУ,
Ряд аспектов на Крайовском химическом комбинате ..... **449—452**

И. ПАВЛОН,
Производство алюминия. Завод глинозема в Орадя и алюминиевый завод в Слатине ..... **453—455**

***,
Новый завод по металлургии меди **456—458**

К. САВА,
Производство полихлорвинила на Химическом комбинате Борзешть .. **459—462**

Агрохимия

И. ДЕЛЯНУ,
Больше высококачественных удобрений для сельского хозяйства .... **463—469**

И. ХУДЯ,
Аммиак — основа азотных удобрений **470—474**

А. ВЕЛЬНИЧЕРИУ,
Производство инсектицида Дибутокс **475—477**

Основная органическая промышленность

М. СТАНЧУЛЕСКУ,
Онештский комбинат синтетического каучука и нефтехимических продуктов **478—482**

И. МАРИНЕСКУ,
Шинный завод «Данубиана» **483—488**

А. С. БАНЧУ,
Направления в области химизации природного сырья в РНР ..... **489—496**

Научно-исследовательские работы

К. ДРЭГУЛЕСКУ, И. КИРИ, и М. ОПРЕСКУ,
Получение и разделение соединений ниобия и тантала ..... **497—501**

И. В. НИКОЛЕСКУ,
Актуальные и дальнейшие вопросы гетерогенного катализа ..... **502—504**

Научно-исследовательские работы

Д. ГОЙДЯ,
Получение акриловых и метакриловых продуктов на основе процессов химизации углеводородов ..... **505—509**

Ю. МОЛДОВАН, А. МОСКОВИЧ, К. ТЕОДОРЕСКУ и В. ГАЧУ,
Полупромышленная установка для производства германия высокой чистоты **510—513**

Подготовка кадров

Э. БРАТУ,
Инженерная химия ..... **514—517**

М. ЗАПАН,
Подготовка кадров для химической промышленности ..... **518—522**

Хроника **523—528**

Новые книги ..... **529—530**

М. Флореску: **Достижения химической промышленности РНР.**

В статье освещаются основные показатели бурного развития химической промышленности Румынии за последнее двадцатилетие, особенно за период 1960—1963 гг. по основным крупным секторам: удобрения; пластмассы, синтетические волокна, синтетическая резина, синтетические смолы, красители и медикаменты, наряду с основной неорганической и ортанической химической промышленностью. В результате внедрения новейшей технологии и современного оборудования, в период 1950—1963 гг. средний годовой рост румынской химической промышленности составил 25,6% против среднего годового роста по всей промышленности страны в 14,6%. В 1959 году капиталовложения ассигнованные химической промышленности равнялись 19,3% из общей суммы капиталовложений в индустрию, причем на период 1960—1965 гг. для этого сектора предусмотрено 20% из общей суммы индустриальных капиталовложений.

Rev. Chim. **15**, 8, p. 443
Д.К. 66.013 (498).

Г. Манолеску: **Ряд аспектов на Крайовском химическом комбинате.**

В основу строительства Крайовского химического комбината легло полноценное использование метана путем частичного окисления, с получением ацетилена и аммиака, являющихся основным сырьем двух крупных производственных секторов.

Используя ацетилен в качестве сырья, по линии уксусного альдегида производится бутанол, октанол, уксусная кислота, поливинилацетат и др. В аммиачном секторе выпускают азотные удобрения и мочевину.

Мощность производственных цехов соответствует мощности предприятий на мировом уровне производства. Режим работы соответствует современным условиям, что характеризирует производственный процесс этого комбината, себестоимость азотных удобрений на 32—34% меньше по сравнению с другими комбинатами страны, а для винилацетата — даже на 70% меньше.

Внедрение в экономику РНР продукции Крайовского химического комбината приведет к высокой экономической эффективности потребительских секторов и явится мощным потенциальным источником экспорта нашего народного хозяйства на выгодных условиях.

Rev. Chim. **15**, 8, p. 449
Д.К. 66. 013 (498): 631. 84: 661. 53: 547.211

И. Павлон: **Производство алюминия. Глиноземный завод в Орадя и алюминиевый завод в Слатине.**

Исследования проведенные Геологическим Комитетом РНР решили вопрос добычи местных бокситов, которые при промывке и дроблении достигают минимального 55% содержания Al_2O_3 и максимального 4,5% содержания SiO_2 (наряду с Fe, Ti и др.). Поэтому для производства глинозема был принят классический способ Бэйера. Соответствующий завод сооружается в Орадя вблизи бокситовых месторождений и неподалеку от мощной термоэлектрической станции.

Электролиз глинозема будет осуществлен в 1965 году на сооружаемом в Слатине заводе. Эта местность является важным энергетическим узлом, питаемым электрическим током Крайовской ТЭЦ, ГЭЦ Арджеш, и в последующем Дунайскими ГЭЦ.

Алюминиевый завод мощностью на 50.000 т/год включает также фабрику электродов и графита, литейный цех по алюминию и рекуперированию фтора. Техническая документация поставлена французской фирмой Пешиней.

План завода разработан с учетом дальнейших возможностей расширения предприятий.

Rev. Chim. **15**, 8, p. 453
Д.К. 661. 862. 22: 546. 623—31: 669. 71 (498): 546.621

***: **Новый завод для металлургии меди.**

В рамках химического комбината в Байя Маре создается новый производственный сектор электролитической меди на уровне мировой техники, мощностью в 40.000 т/год. Размещение этого нового предприятия связано с наличием в окрестностях источников сырья, а также с наличием квалифицированной рабочей силы в районе.

Медные концентраты обычного типа с 18—20% содержанием Cu и 30—34% S позволяют проводить переработку по классическим технологическим схемам; однако, наличие значительных количеств золотоносных кольцеданов содержащих около 46% S обусловило выбор технологии процесса плавления с наиболее высоким выходом, а именно процесса плавления во взвеси, разработанного финляндской фирмой Оутокумпу.

Особое внимание было отведено автоматизации плавильного процесса. Конвертерные газы используются для производства серной кислоты.

Электролитическая установка питается непрерывным током кремневыми выпрямителями. Значительная часть оборудования нового завода была изготовлена отечественными металлургическими предприятиями.

Rev. Chim. **15**, 8. p. 456
Д.К. 669.337: 546. 56—1

К. Сава: **Производство полихлорвинила на химическом комбинате Борзешть.**

В работе описывается технология производства полихлорвинила и хлорвинила на химическом комбинате Борзешть. Эта установка вступила в строй в 1963 году и должна к концу 1965 года достигнуть продукцию в 36.000 т/год хлорвинила.

Технологический процесс включает получение ацетилена электрокрекингом метана, причем реакционные газы содержат 13—16% ацетилена; очистка ацетилена производится N-метил-пиролидином и абсорбцией — десорбцией с углеводородными растворителями до 99,9% чистоты.

В результате гидрохлорирования ацетилена получается хлорвинил. Полимеризация осуществляется на установках непрерывного действия эмульсионным и суспензионным способами.

Rev. Chim. **15**, 8. p. 459
Д.К. 678.743: 547.324.2

И. Худя: **Аммиак — основа азотных удобрений.**

Учитывая значение производства синтетического аммиака для выпуска азотных удобрений, в статье рассматриваются технологические процессы, применяемые на шести азотных комбинатах в РНР, созданных в течение последнего пятнадцатилетия или находящихся в стройке.

Для всех способов производства источником водорода является метан. Подробно обсуждаются различные варианты технологии конверсии метана, а также очистки газа после конверсии. На основании технико-экономических показателей обосновывается необходимость сооружения мощных установок.

Rev. Chim. **15,** 8, p. 463
Д. К. 661.53 (498): 631.84: 662.767.1.002.3: 546.171.1

А. Вельничериу: **Производство инсектицида Дибутокс.**

Описывается технологический процесс производства инсектицида « Дибутокс » на основании 4,6-динитро-2-алкилфенола.

Технологический процесс включает следующие этапы: сульфонирование фенола, алкилирование *p*-фенолсульфоновой кислоты, с получением п-2-алкилфенолсульфонового продукта и нитрирование этого продукта.

Приводятся параметры описываемых процессов, а также способ кондиционирования.

Посредством биологических испытаний доказана особая эффективность продукта в сельском хозяйстве и плодоводстве.

На основании исследований проведенных Научно-исследовательским институтом ИЧЕХИМ запроектирована промышленная установка, вступившая в строй на Фэгэрашском химическом комбинате.

Rev. Chim. **15,** 8, p. 475
Д.К. 632. 951: 547.564.3: 634.1/.7

И. Маринеску: **Завод автомобильных шин « Данубиана ».**

В статье приводится описание Бухарестского завода автомобильных шин « Данубиана », вступившего в строй в 1962 году. Наряду с конструктивными характеристиками завода отмечаются основные аспекты технологического процесса, причем особое внимание уделяется автоматической дозировке в процессе производства смесей, автоматическому способу пропитки и покрытия корда резиной, автоматическому процессу вулканизации, имеющимся на заводе контрольно-исследовательским лабораториям.

Вкратце представлены аспекты касающиеся энергетического сектора, транспорта, мастерских, социальных комплексов и подготовки кадров на этом современном шинном заводе.

Rev. Chim. **15,** 8, p. 483
Д.К. 678.063 (498.

А. С. Банчу: **Направления в области химизации природново сырья в РНР.**

Дается обзор химической промышленности РНР в новой форме. Рассматривается развитие химической промышленности по основным путям химизации, применяемым в нашей стране в целях превращения различных видов сырья (метана, нефти, соли, пирита и др.) в готовую продукцию, причем указывается значение, придаваемое использованию побочных и промежуточных продуктов.

Для наиболее полного освещения нашей молодой и современной химической промышленности, основанной главным образом на нефтехимии, приводится также описание химических заводов, в которых применяются различные способы производства.

Для ряда секторов отмечается влияние применяемых методов, а также больших производственных мощностей на себестоимость готовой продукции.

Rev. Chim. **15,** 8, p. 489
Д.К. 66. 013 (498): 665. 5. 051: 661. 7: 662. 767. 1. 002. 3

К. Дрэгулеску, И. Кири и М. Опреску: **Получение и разделение соединений ниобия и тантала.**

Изучается получение соединений ниобия и тантала методом хлорирования и полученного в Банате концентрата.

Обсуждаются параметры влияющие на ход реакции хлорирования и устанавливаются условия разделения соединений ниобия и тантала от остальных элементов концентрата фракционированной конденсацией. Описываются лабораторная установка и методика работы, причем приводится зависимость изменения выхода хлорирования от температуры, расхода хлора и продолжительности процесса.

Вместе с тем рассматривается возможность использования растворов оксалата и тартрата ниобия и тантала в целях разделения обоих элементов на ионнообменной смоле Амберлит IRA-410.

Rev. Chim. **15,** 8. p. 497
Д.К. 546.882.883: 669.293.294

И. В. Николеску: **Актуальные и дальнейшие вопросы гетерогенного катализа.**

В статье делается обобщение наиболее существенных достижений в области гетерогенного катализа, применительно к современной химической промышленности. Показана стадия основных исследований в области электронной теории катализа и взаимосвязь последнего с геометрическим фактором.

В связи с теоретическими и практическими достижениями за последнее время, отмечаются дальнейшие направления в области исследования, причем особое внимание отводится развитию химической промышленности в РНР.

Rev. Chim. **15,** 8, p. 502
Д.К. 541.128.13: 66.097.13: 542.971.3

Д. Гойдя: **Получение акриловых и метакриловых продуктов на основании процессов химизации углеводородов.**

В статье освещаются результаты полученные Медиашским институтом ХИМИГАЗ в области исследований, связанных с производством акриловых мономеров: акриламид, акриловая и метакриловая кислота, соответствующие сложные эфиры.

Рассматривается процесс частичного или полного гидролиза, акрилонитрила или метакрилонитрила, а также однофазный процесс этерификации.

Предлагается технология ряда процессов непрерывного действия с выходами конечного продукта выше 90%.

Исследования были проведены также в полупромышленном масштабе. Полученные мономеры ведут к высококачественным полимерным продуктам.

Rev. Chim. **15,** 8, p. 505
Д.К. 547.391.1/.3: 547.398.1: 678.744/.745

Ю. Молдован, А. Москович, К. Теодореску и В. Гачу: **Полупромышленная установка для производства германия высокой чистоты.**

В научно-исследовательском институте ИЧЕХИМ разработан технологический процесс получения германия высокой чистоты посредством переработки концентратов германия, и отходов, содержащих его, происходящих из других производственных процессов.

Созданная полупромышленная установка подтвердила лабораторные данные. Технологический процесс включает следующие этапы: получение $GeCl_4$, очистка и гидролиз, сушка и кальцинирование, восстановление GeO_2, зонное плавление I и II.

Получаемый продукт соответствует качественным условиям, предъявляемым техникой производства полупроводников.

Rev. Chim. **15,** 8, p, 510
Д.К. 546.289—1: 669.783.001.6

Э. Брату: **Инженерная химия.**

Проводится исторический обзор инженерной химии, как науки и профессии в течении XX-го века, рассматриваются этапы развития, ряд определений инженерной химии, обсуждаются современные вопросы и теоретические соображения, дальнейшие тенденции. В статье высказывается ряд мнений относительно подготовки инженеров-химиков.

Rev. Chim. **15,** 8, p. 514
Д.К. 66.013.001: 66.01.007.2: 546: 547

М. Запан: **Подготовка кадров для химической промышленности.**

Число работников химической промышленности увеличилось в РНР с 1950 года примерно в 3,6 раз. В рамках химического профессионального обучения в 1963—1964 гг. числилось 10 585 учеников, т.е. в 7,3 раза больше, чем в 1948—1949 учебном году, а в технических школах для мастеров 1 068 учащихся, т.е. в 4 раза больше чем в 1959—1960 г.

Инженеры-химики подготовляются политехническими институтами (1009 студентов в 1948—1949 г. и 3 385 студентов в 1963—1964 г.). Химики подготовляются в университетах. Будущие специалисты усваивают наряду с химическими науками физику, математику, механизацию, автоматизацию и экономические науки, организацию производства и охрану труда. Рост химической продукции в РНР повел к постоянному повышению численности кадров необходимых для химической промышленности.

Rev. Chim. **15,** 8, p. 518
Д.К. 66.007.2

Inhalt

M. FLORESCU,
Errungenschaften der chemischen Industrie in der RVR ..... 443—448

Neue Werke

GH. MANOLESCU,
Einige Aspekte aus dem chemischen Kombinat Craiova ..... 449—452

I. PAVLON,
Die Aluminium-Fabrikation. Das Tonerde-Werk Oradea und das Aluminium-Werk Slatina..... 453—455

***,
Das neue Werk für die Kupfermetallurgie ..... 456—458

C. SAVA,
Die Herstellung von Polyvinylchlorid im chemischen Kombinat Borzeşti 459—462

Agrochemie

I. DELEANU,
Mehr hochwertige chemische Düngemittel für die Landwirtschaft.. 463—469

I. HUDEA,
Ammoniak als Basis für die Stickstoffdüngemittelfabrikation ..... 470—474

A. VELNICERIU,
Die Herstellung des Insektiziden Dibutox 475—477

Organische Industrie

M. STĂNCIULESCU,
Das Kombinat für Synthese-Kautschuk und petrochemische Produkte Onești 478—482

I. MARINESCU,
Die Reifenfabrik „Danubiana" 483—488

A. S. BANCIU,
Richtungen der Chemisierung der Naturrohstoffe in der RVR .... 489—496

Forschung

C. DRĂGULESCU, I. KYRI und M, OPRESCU,
Gewinnung und Trennung der Niobium- und Tantalverbindungen .. 497—501

I. V. NICOLESCU,
Aktuelle und Zukunftprobleme der heterogenen Katalyse ..... 502—504

D. GOIDEA.
Die Erzeugung von Acryl- und Metacrylprodukten durch Chemisierungsprozesse der Kohlenwasserstoffe 505—509

I. MOLDOVAN, A. MOSCOVICI, C. TEODORESCU, und V. GACIU,
Halbtechnische Anlage zur Herstellung von hochreinem Germanium 510—513

Kaderausbildung

EM. BRATU,
Die chemische Verfahrenstechnik 514—517

M. ZAPAN,
Die Vorbereitung der Kader für die chemische Industrie ..... 518—522

Chronik ..... 523—528

Neue Bücher ..... 529—530

M. Florescu: **Errungenschaften der chemischen Industrie der RVR.**

Der Aufsatz erörtert die grosse Entwicklung der Hauptzweige der chemischen Industrie der RVR in den letzten 20 Jahren und vor allem in der Zeitspanne 1960—1963, und zwar: Düngemittel, Kunststoffe, Kunstfasern, synthetischer Kautschuk, Kunstharze, Farbstoffe und Arzneimittel, gleichzeitig mit der Grundindustrie der organischen und anorganischen Chemie.

Auf Grund der neuesten technologischen Verfahren und modernsten Ausrüstungen hat die rumänische Chemieindustrie in der Zeitspanne 1960—1963 eine jährliche Zuwachsrate von durchschnittlich 25,6% im Vergleich zu der jährlichen Zuwachsrate der Gesamtindustrie von durchschnittlich 14,6% verzeichnet.

Die Investitionen der chemischen Industrie im Jahre 1959 waren von 19,3% aus den Gesamtinvestitionen der Industrie und für die Zeitspanne 1960—1965 wurden 20% aus den Gesamtinvestitionen vorgesehen.

Rev. Chim. **15**, 8, S. 443
D.K. 66.013 (498).

Gh. Manolescu: **Einige Aspekte aus dem chemischen Kombinat Craiova.**

Das chemische Kombinat Craiova wurde auf Grund der fortgeschrittenen Verwertung des Erdgases durch partielle Oxydation zu Azetylen und Ammoniak — Rohstoffe für zwei wichtige Produktionsgebiete — projektiert.

Mit Azetylen als Rohstoff werden Essigsäureanhydrid und auf dessen Basis Buthanol, Oktanol, Essigsäure, Polyvinylacetat u.s.w. hergestellt. Aus Ammoniak werden Stickstoffdüngemittel und Harnstoff erzeugt.

Die Kapazität der Produktionsabteilungen kommt dem Weltniveau dieser Anlagen gleich. Der Produktionsprozess des Kombinates ist durch modernen Betrieb gekennzeichnet. Der Kostenpreis für die Stickstoffdüngemittel ist um 32—34% niedriger im Vergleich zu anderen inländischen Werken und um 70% niedriger für Vinylacetat.

Die Einführung der Produkte des chemischen Kombinates Craiova in den wirtschaftlichen Kreislauf der RVR wird zu einer günstigen wirtschaftlichen Wirksamkeit in den Verbrauchersektoren führen und Exportmöglichkeiten unter vorteilhaften Bedingungen schaffen.

Rev. Chim. **15**, 8, S. 449
D.K. 66.013 (498): 631.84: 661.53: 547.211

I. Pavlon: **Die Aluminium-Fabrikation. Das Tonerde-Werk Oradea und das Aluminium-Werk Slatina.**

Die vom geologischen Komitee der RVR durchgeführten Forschungen haben das Problem der Erzeugung von inländischen Bauxiten mit einem minimalen Gehalt von 55% Al_2O_3 und einem Höchstgehalt von 4,5% SiO_2 (ausser Fe, Ti u.s.w.) durch Wäsche und Zerkleinerung gelöst. Für die Tonerdefabrikation wurde das klassische Bayer-Verfahren verwendet. Das betreffende Werk wird in Oradea in der Nähe der Bauxit-Lagerstätten und eines grossen Heizkraftwerkes gebaut.

Die Tonerde-Elektrolyse wird 1965 im Werk von Slatina, ein wichtiges energetisches Zentrum, das vom Heizkraftwerk Craiova, dem Wasserkraftwerk Argeș und zukünftig vom Wasserkraftwerk an der Donau mit elektrischem Strom gespeist werden wird, aufgenommen.

Das Aluminium-Werk mit einer Kapazität von 50 000 Jato umfasst auch eine Fabrik für Elektroden und Graphit, eine Aluminium-Giesserei und eine Anlage für die Fluorrückgewinnung. Die technischen Unterlagen sind von der Firma Péchiney (Frankreich) geliefert.

Das Werk ist mit Entwicklungsmöglichkeiten für die Zukunft gestaltet.

Rev. Chim. **15**, 8, S. 453
D.K. 661.862.22: 546.623—31: 669.71 (498): 546.621

***:

Das neue Werk für die Kupfermetallurgie.

Im chemischen Kombinat Baia-Mare wird eine neue moderne Produktionseinheit für elektrolytisches Kupfer mit einer Kapazität von 40 000 Jato gebaut. Die Anordnung dieser neuen Einheit beruht auf die sich in der Nähe befindlichen Rohstoffquellen und qualifizierten Arbeitskräften.

Die üblichen kupferhaltigen Konzentrate mit 18—20% Cu und 30—34% S können durch die klassischen Technologien verarbeitet werden. Das Vorhandensein von beträchtlichen goldhaltigen Pyriten mit ca. 46% S machte es notwendig, eine spezielle Schmelztechnologie mit möglichst hohen Ausbeuten anzuwenden u. zw. die Suspensionsschmelzung, die von der finnlandischen Firma Outokumpu ausgearbeitet wurde.

Besondere Aufmerksamkeit wurde der Automatisierung des Schmelzprozesses zugeteilt. Die Konvertergase werden auf Schwefelsäure verarbeitet.

Die Elektrolyseanlage wird mit Gleichstrom von Siliciumgleichrichtern gespeist. Die Ausstattung des neuen Werkes wurde grösstenteils von den inländischen metallurgischen Werken geliefert.

Rev. Chim. **15**, 8, S. 456
D.K. 669.337: 546.56—1

C. Sava: **Die Herstellung von Polyvinylchlorid im chemischen Kombinat Borzeşti.**

Der Artikel gibt eine Beschreibung der Herstellungstechnologie von Vinyl- und Polyvinylchlorid im chemischen Kombinat Borzeşti. Diese Anlage wurde im Jahre 1963 in Betrieb gesetzt und wird bis zum Ende des Jahres 1964 eine Produktionsleistung von 36 000 Jato Vinylchlorid erreichen.

Das Azetylen wird im Prozess durch die elektrische Spaltung des Erdgases erzeugt; die Reaktionsgase enthalten 13—16% Azetylen. Durch Reinigung mittels *N*-Methylpyrrolydon und Absorption-Desorption mit Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln wird Azetylen mit einem Reinheitsgrad von 99,9% erhalten.

Vinylchlorid entsteht bei der Hydrochlorierung von Azetylen und wird kontinuierlich zu Polyvinylchlorid durch das Emulsions- und Suspensionsverfahren polymerisiert.

Rev. Chim. **15**, 8, S. 459
D.K. 678.743: 547.324.2

I. Hudea: **Ammoniak als Basis für die Stickstoffdüngemittelfabrikation.**

Im Artikel sind — auf Grund der Bedeutung des synthetischen Ammoniaks für die Stickstoffdüngemittelfabrikation — die in den sechs in den letzten 15 Jahren gebauten oder sich im Bau befindlichen Stickstoffwerken angewendeten technologischen Prozesse erörtert.

Als Wasserstoffquelle für alle Fabrikationen dient das Methangas. Es werden speziell die verschiedenen Varianten der Technologien für die Methangaskonversion, wie auch für die Reinigung der Gase nach der Konversion besprochen. Auf Grund der technisch-wirtschaftlichen Kennzahlen wird die Notwendigkeit des Baues von Hochleistungsanlagen rechtfertigt.

Rev. Chim. **15**, 8, S. 470
D.K. 661.53 (498): 631.84: 662.767.1.002.3: 546.171.1

I. Marinescu: **Die Reifenfabrik „Danubiana".**

Es wird die neue, im Jahre 1962 in Bukarest in Betrieb gesetzte Reifenfabrik „Danubiana" beschrieben.

Die bautechnischen Kennzahlen und die wichtigsten Aspekte des Verfahrens, hauptsächlich die automatische Ausführung des Mischungsprozesses und der Imprägnierung und Gummierung des Reifenkords, als auch des Vulkanisierungsprozesses und die Tätigkeit der Forschungs- und Kontroll-Laboratorien des Werkes werden erörtert.

Ausserdem werden die Energieversicherung, der Transport, die Werkstätten, der Sozialdienst, wie auch die Kaderausbildung in diesem neuen Reifenwerk kurz dargelegt.

Rev. Chim. **15**, 8, S. 483
D.K. 678.063 (498)

A. S. Banciu: **Richtungen der Chemisierung der Naturrohstoffe in der RVR.**

Es wird eine Übersicht der chemischen Industrie der RVR in einer neuen Form gegeben. Man verfolgt die Entwicklung der chemischen Industrie über die wichtigsten Chemisierungsrichtungen die in unserem Land zur Verarbeitung der Rohstoffe (Erdgas, Erdöl, Salz, Pyrit u.s.w.) zu Fertigprodukten dienen und hebt zugleich die Bedeutung der Verwertung der Neben- und Zwischenprodukte hervor.

Zwecks kompletter Darstellung der jungen und modernen chemischen Industrie unseres Landes, die sich immer mehr auf die Petrochemie stützt, werden auch die chemischen Werke, die die verschiedenen Verfahren anwenden, vermerkt.

Für einige Gebiete wird auch die Wirksamkeit der Verfahren und grossen Produktionskapazitäten auf den Kostenpreis der Fertigprodukte angeführt.

Rev. Chim. **15**, 8, S. 489
D.K. 66.013 (498): 665.5.051: 661.7: 662.767.1.002.3

C. Drăgulescu, I. Kyri und M. Oprescu: **Gewinnung und Trennung der Niobium- und Tantalverbindungen.**

Die Gewinnung der Niobium- und Tantalverbindungen durch die Chlorierungsmethode, aus einem aus dem Banat stammenden Konzentrat, wird studiert.

Man bespricht die Parameter die den Gang der Chlorierungsreaktion beeinflussen und stellt die Trennungsbedingungen der Niobium- und Tantalverbindungen von den anderen Elementen des Konzentrates, durch fraktionierte Kondensierung fest. Die Laboratoriumsausrichtung und die Arbeitsmethode werden beschrieben und die Veränderung des Chlorierungsumsatzes in Abhängigkeit von Temperatur, Chlordurchflussmenge und Chlorierungsdauer angeführt.

Ebenso wird die Möglichkeit der Verwendung von Niobium- und Tantallösungen in Oxalsäure und Weinsäure für die Trennung dieser zwei Elemente mit Hilfe des Ionenaustauschharzes Amberlit IRA-410 studiert.

Rev. Chim. **15**, 8, S. 497
D.K. 546.882. 883: 669.293. 294

I. V. Nicolescu: **Aktuelle und Zukunftsprobleme der heterogenen Katalyse.**

Der Artikel gibt eine Zusammenfassung der wichtigeren Fortschritte auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse und ihre Anwendungen in der chemischen Industrie.

Es wird das Stadium der theoretischen Forschungen mit besonderem Hinweis auf die Elektronen-Theorie der Katalyse und ihr Verhältnis zum geometrischen Faktor dargelegt.

Im Zusammenhang mit den aktuellen theoretischen und praktischen Errungenschaften werden die zukünftigen Forschungsrichtungen besonders in Anbetracht der Entwicklung der chemischen Industrie in der RVR, angeführt.

Rev. Chim. **15**, 8, S. 502
D.K. 541.128. 13: 66.097.13: 542.971.3

D. Goidea: **Die Erzeugung von Acryl- und Metacrylverbindungen durch Chemisierungspozesse der Kohlenwasserstoffe.**

Es wird über die im Institut CHIMIGAZ — Mediaş erzielten Ergebnisse bei der Untersuchung der Herstellung von Acrylmonomeren (Acrylamid, Acryl- und Metacrylsäure und deren Ester) berichtet. Das Studium umfasst die partielle oder Totalhydrolyse des Acrylnitryls oder Metacrylnitryls, als auch die Veresterung in einer Phase.

Die vorgeschlagenen Technilogien sind als kontinuierliche Verfahren, die die Endprodukte in über 90%-igen Ausbeuten liefern, gestaltet.

Das Studium wurde auch in einer Versuchsanlage durchgeführt. Die erzeugten Monomeren führen zu hochwertigen Polymeren.

Rev. Chim. **15**, 8, S. 505
D. K. 547.391.1/.3: 547.398.1: 678.744/.745

I. Moldovan, A. Moscovici, C. Teodorescu, und V. Gaciu: **Halbtechnische Anlage zur Herstellung von hochreinem Germanium.**

Im chemischen Forschungsinstitut ICECHIM wurde die Herstellungstechnologie von hochreinem Germanium durch die Verarbeitung der Konzentrate und germaniumhaltigen Rückstände aus anderen Fabrikationen untersucht.

Die halbtechnische Anlage hat die Laborangaben bestätigt. Der technologische Prozess besteht aus folgenden Phasen: die Erzeugung des Germaniumtetrachlorids, Reinigung, Hydrolyse, Trocknung und Kalzinierung, Reduktion des Germaniumdioxyds, Zonenschmelzung I und II.

Das erzeugte Produkt entspricht den Qualitätsforderungen für die Halbleitertechnik.

Rev. Chim. **15**, 8, S. 510
D.K. 546.289—1:669.783.001.6

Em. Bratu: **Die chemische Verfahrenstechnik.**

Es werden die Anfänge der chemischen Verfahrenstechnik als Wissenschaft und Beruf des XX. Jahrhunderts, ihre Entwicklungs-Etappen, einige ihrer Definitionen, die aktuellen Probleme und theoretischen Arbeitsinstrumente, sowie die zukünftigen Tendenzen auf diesem Gebiet erläutert.

Abschliessend werden einige Betrachtungen über die Vorbereitung der Chemie-Ingenieure dargelegt.

Rev. Chim. **15**, 8, S. 514
D.K. 66.013.001: 66.01.007.2: 546: 547

M. Zapan: **Die Vorbereitung der Kader für die chemische Industrie.**

Die Anzahl der Arbeiter in der chemischen Industrie der RVR ist seit 1950 um etwa 3,6mal gewachsen. In den chemischen Berufsschulen waren 1962—1964 10 585 Schüler eingeschrieben, d. h. um 7,3mal mehr als in den Jahren 1948—1949 und in den technischen Meisterschulen 1 068 Schüler, d. h. um 4mal mehr als in den Jahren 1959—1960.

Ausser den Schulen, werden die Kader auch am Arbeitsplatz qualifiziert; die Spezialisierungskurse wurden im Jahre 1963 von 56 000 Arbeitern, 2 000 Meistern und Technikern und 2 700 Ingenieuren besucht.

Die Chemie-Diplom-Ingenieure werden in den technischen Hochschulen vorbereitet (1 009 Studenten in 1948—1949 und 3 385 Studenten im 1963—1964); die Diplom-Chemiker werden in den Universitäten ausgebildet. Die zukünftigen Spezialisten werden ausser den chemischen Wissenschaften, Physik und Mathematik, auch Kenntnisse in Mechanisierung, Automatisierung, Wirtschaft, Produktionsorganisierung und Arbeitsschutz haben. Die Entwicklung der chemischen Produktion in der RVR bestimmte die stetige Erhöhung des Bedarfes an Kadern für die chemische Industrie.

Rev. Chim. **15**, 8, S. 518
D. K. 66.007.2

Sommaire

M. FLORESCU,

Réalisations de l'industrie chimique dans la R.P.R. ..... 443—448

Nouveaux combinats

GH. MANOLESCU,

Quelques aspects du Combinat chimique de Craiova ..... 449—452

I. PAVLON,

La fabrication de l'aluminium. L'usine d'alumine d'Oradea et l'usine d'aluminium de Slatina ..... 453—455

***,

Une nouvelle usine pour la métallurgie du cuivre ..... 456—458

C. SAVA,

La fabrication du chlorure de polyvinyle au Combinat chimique de Borzești 459—462

Agrochimie

I. DELEANU,

Des quantités accrues d'engrais chimiques de bonne qualité pour l'agriculture ..... 463—469

I. HUDEA,

L'ammoniaque, base des engrais azotés ..... 470—474

A. VELNICERIU,

La fabrication de l'insecticide „Dibutox" 475—477

Industrie organique de base

M. STĂNCIULESCU,

Le combinat de caoutchouc synthétique et produits pétrochimiques d'Onești 478—482

I. MARINESCU,

L'usine d'enveloppes „Danubiana" 483—488

A. S. BANCIU,

Objectifs de la chimisation dans la R.P.R. ..... 489—496

Recherches

C. DRĂGULESCU, I. KYRI et M. OPRESCU,

L'obtention et la séparation des composé de niobium et de tantale.... 497—501

I. V. NICOLESCU,

Problèmes actuels et de perspective de la catalyse hétérogène..... 502—504

D. GOIDEA,

Obtention des composés acryliques et métacryliques à base des processus de chimisation des hydrocarbures 505—509

I. MOLDOVAN, A. MOSCOVICI, C. TEODORESCU, et V. GACIU

Installation demi-industrielle pour la fabrication du germanium très pur 510—513

Préparation des cadres

EM. BRATU,

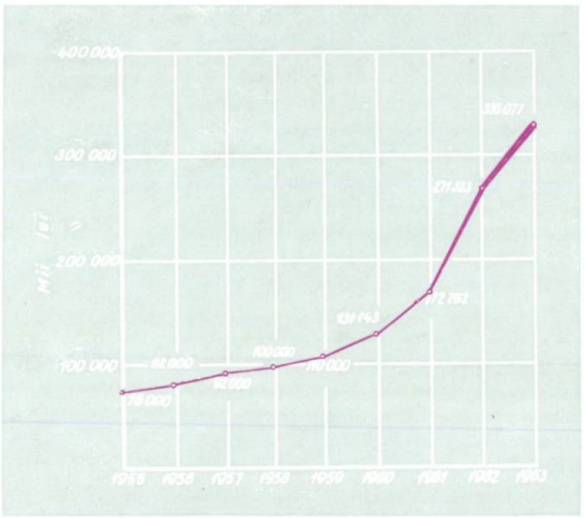
La formation des ingénieurs chimistes 514—517

M. ZAPAN,

Préparation des cadres pour l'industrie chimique ..... 518—522

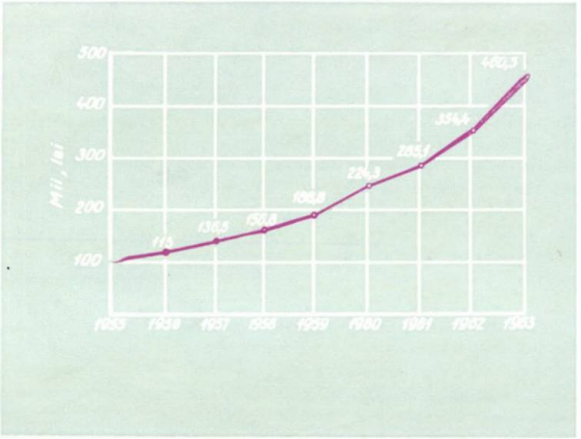
Chronique ..... 523—528

Nouveaux livres .... 529—530



La dynamique des exportations de produits chimiques roumains, dans la période 1955—1963, en milliers de lei.

La dynamique de l'accroissement de la production chimique de la R.P.R. durant la période 1955 — 1963.



B

COMBINATUL CHIMIC BORZEŞTI delivers:

INSECTICIDES

Tehnical: Detoxan® [1,1,1-Trichloro-2,2-di-(*p*-clorophenil)ethane].

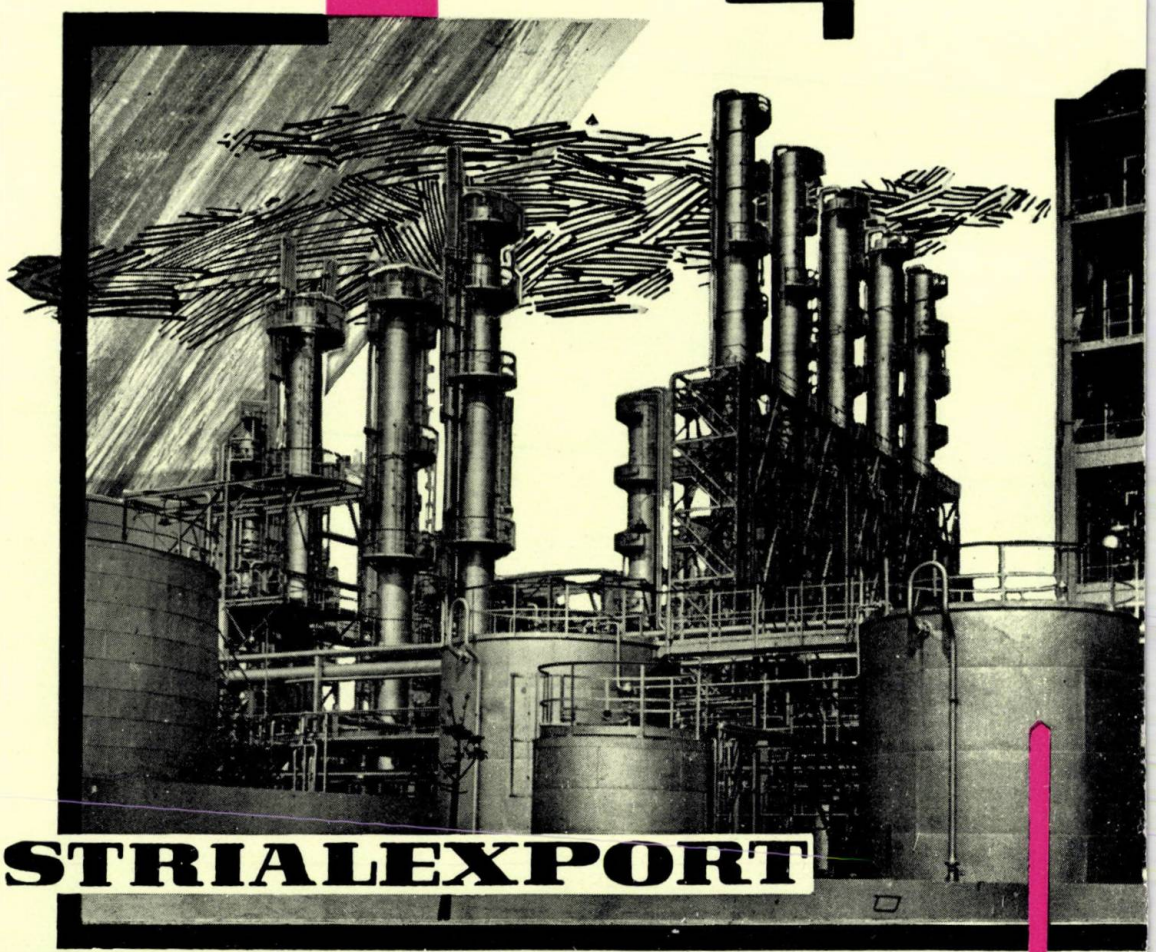
Hexacloran® [1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane].

Dusting powders: Detox 5®; Heclotox 1,5®; Declotox 3®; Duplitox 3+5®.

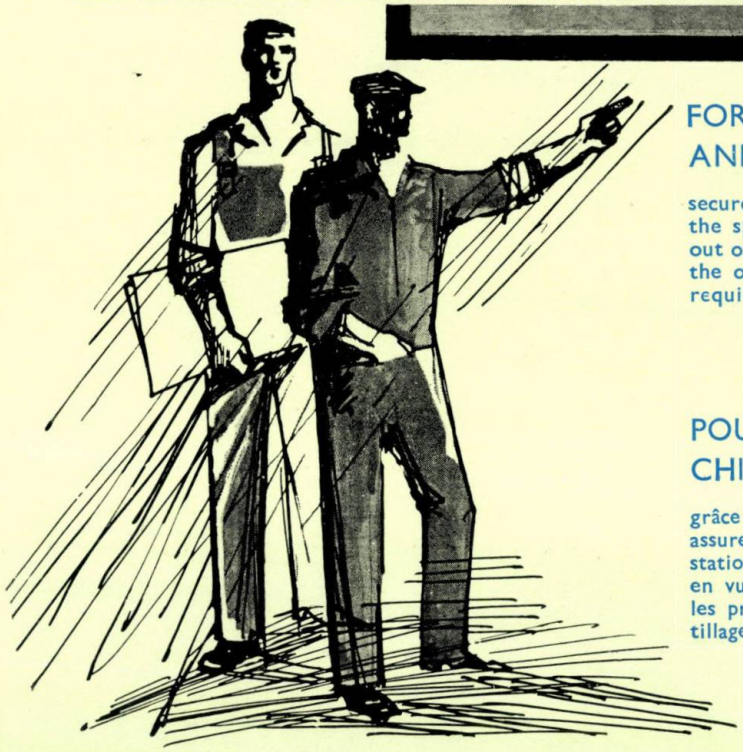
AGRICULTURAL FUNGICIDES: Criptodin®

INDUSTRIALEXPORT

BUCHAREST — RUMANIA
2. Gabriel Péri Street — Telex 224 — Telephone 116



INDUSTRIALEXPORT



FOR THE SETTING UP OF CHEMICAL AND PETROCHEMICAL FACTORIES

secures on the spot, in laboratories and pilot plants, through the specialized Rumanian institutes and works the carrying out of studies concerning raw materials in view of establishing the optimum technological process; draws up any designs required; ensures the prompt delivery of high quality equipment.

Mounting and commissioning as well as the training of operators are provided by highly skilled Rumanian specialists.

POUR LA CONSTRUCTION DE FABRIQUES CHIMIQUES ET PETROCHIMIQUES

grâce aux instituts spécialisés et aux usines de la R.P.R. assure l'exécution sur place, en laboratoire et dans des stations-pilote, de recherches concernant les matières premières en vue d'établir le procédé technologique optimum; élabore les projets nécessaires; assure la livraison, à bref délai, d'outillages de qualité supérieure.

Le montage et la mise en route des installations, ainsi que la formation des cadres chargés de les desservir sont effectués par des spécialistes roumains hautement qualifiés.

REALIZĂRI ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ DIN R. P. R.

M. Florescu
Ministrul industriei petrolului și chimiei

Poporul nostru sărbătorește cea de-a XX-a aniversare a eliberării patriei de sub jugul fascist cu succese deosebite în opera de construire a socialismului. Prin munca entuziastă a clasei muncitoare și a întregului popor, care înfăptuiesc politica partidului, se dezvoltă în ritm susținut toate ramurile industriei și în primul rînd cele ce stau la baza progresului întregii economii — energia electrică, siderurgia, construcția de mașini, chimia.

Încă la Congresul I al Partidului Muncitoresc Romîn, în februarie 1948, tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej arăta că, datorită condițiilor naturale favorabile din țara noastră, avem posibilitatea să creăm o puternică industrie chimică, bazată pe gaz metan, petrol, cărbune și sare.

Începutul dezvoltării impetuoase a industriei chimice l-au constituit uzinele realizate în anii primului cincinal. Împreună cu instalațiile modernizate ale fabricilor existente au asigurat, pe lîngă sporirea producției de negru de fum, electrozi, amoniac, îngrășăminte cu azot, fabricarea de noi produse: medicamente de sinteză, coloranți organici, tananți vegetali și sintetici, materiale plastice, fire și fibre sintetice, detergenți sintetici etc.

Linia directoare trasată de partid pentru dezvoltarea continuă și rapidă a industriei chimice — valorificarea complexă și superioară a resurselor naturale ale țării, pe baza aplicării consecvente a marilor realizări ale științei și tehnicii — a fost stabilită în Directivele Congresului al II-lea al P.M.R. din decembrie 1955, care a îndreptat eforturile principale spre dezvoltarea petrochimiei. « În anii care urmează — se arăta în Raportul de activitate al C. C. al P.M.R. — vom dezvolta ramurile principale ale industriei chimice și în primul rînd industria petrochimică; se vor valorifica la un nivel înalt toate derivatele petroliere și se va obține, pe lîngă benzină și uleiuri superioare celor produse azi, și o gamă mare de produse chimice necesare industriei și agriculturii ».

Congresul al III-lea al partidului nostru consemna ca o realitate vie că « marile combinate, dotate cu tehnica cea mai modernă, care se înalță în prezent în diferite regiuni ale țării, permit fabricarea în condiții economice optime a unei mari varietăți de produse chimice ». Pornind de la aceste înfăptuiri, congresul i-a atribuit industriei chimice un loc de prim ordin în cadrul planului de șase ani de dezvoltare a economiei (1960—1965), stabilind o creștere a producției în această ramură de 3,3 ori față de 2,1 ori pe ansamblul industriei.

Construirea și darea în funcțiune a noi fabrici, uzine și combinate chimice, la nivelul tehnicii mondiale, modernizarea proceselor de producție a unităților vechi au permis ca ritmul de creștere a producției chimice să fie deosebit de mare.

În anul 1963 nivelul producției chimice era de 23 de ori mai mare decît cel din 1948, ponderea industriei chimice în ansamblul industriei crescînd de la 4,9% în 1948 la 10,3% în 1963.

Ritmul mediu anual de creștere a industriei chimice a ajuns în perioada 1960—1963 la 25,6% față de ritmul mediu anual al întregii industrii de 14,6%.

Importanța dată dezvoltării industriei chimice în țara noastră reiese și din faptul că în timp ce în anul 1951 industria chimică a investit numai 4% din totalul investițiilor industriale, în anul 1959 a investit

19,3% din totalul investițiilor industriale, iar pentru perioada 1960—1965 s-au prevăzut 20% din totalul investițiilor industriale.

Realizarea sarcinilor trasate prin Directivele Congresului al III-lea, pentru principalele produse, s-a asigurat prin capacitățile de producție realizate pînă la 1 ianuarie 1964 cît și prin capacitățile de producție în curs de construcție și proiectare redate în tabela 1.

Tabela 1

Produsul	Capacități de producție la 1 ianuarie 1964, t/an	Capacități în construcție, și proiectare, t/an
Acid sulfuric	343 300	600 000
Sodă caustică	169 300	50 900
Sodă calcinată	331 000	—
Amoniac	165 000	856 000
Îngrășăminte cu azot exprimat în:		
— substanță activă	118 956	267 700
— îngrășămînt brut	351 000	765 000
Îngrășăminte cu fosfor exprimat în:		
— substanță activă	116 500	110 000
— îngrășămînt brut	645 000	400 000
Uree	24 500	600 000
Materiale plastice	42 550	77 500
Fire și fibre chimice	9 950	
din care:		
— sintetice	6 950	2 040
— artificiale	3 000	45 000

Proporțiile dezvoltării impetuoase a industriei chimice în țara noastră în anii puterii populare și în special în perioada 1960—1965 se reflectă și sub aspectul energetic al puterii absorbite și al creșterii puterii pe unitate.

Dacă în anul 1959 industria chimică absorbea o putere electrică de circa 120 MW, în anul 1965 aceasta va crește de peste cinci ori — la circa 650 MW —, din care o treime vor absorbi Combinatul chimic — Craiova și Uzina de aluminiu — Slatina.

Consumul de energie electrică al industriei chimice avînd o pondere importantă în producție, s-a dat o atenție deosebită concentrării unor mari combinate chimice, în strînsă legătură de cooperare tehnologică, pe cîteva mari platforme:

platforma Onești—Borzești, unde cele trei mari unități, Combinatul chimic — Borzești, Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești și Rafinăria Onești, vor însuma o putere absorbită de 180 MW în 1965;

platforma Craiova—Işalnița, unde puterea absorbită de Combinatul chimic — Craiova va atinge în 1965 valoarea de circa 110 MW;

platforma Săvinești—Roznov, unde Combinatul de îngrășăminte azotoase — Piatra-Neamț, Uzina de fibre sintetice — Săvinești vor absorbi circa 70 MW în 1965;

platforma Brăila—Chișcani, unde Combinatul de celuloză și hîrtie împreună cu Combinatul de fibre artificiale — Brăila vor absorbi o putere de circa 30 MW;

platforma Brazi, unde Rafinăria și Combinatul petrochimic — Brazi vor absorbi circa 30 MW în 1965;

platforma Slatina, unde Uzina de aluminiu va absorbi circa 100 MW.

Gruparea și modernizarea vechilor întreprinderi cît și construirea noilor combinate și uzine moderne au creat posibilitatea folosirii raționale a forțelor de muncă repartizate pe unitățile industriei chimice.

Astfel, la 1 ianuarie 1964 industria chimică din țara noastră avea 46 de întreprinderi deservite de un număr de salariați pînă la 1 000, 33 de întreprinderi cu un număr de salariați cuprins între 1 000 și 3 000 și șase întreprinderi cu peste 3 000 de salariați.

Numărul de muncitori în ramura chimică a crescut de patru ori în 1963 față de 1950, de la 15 600 la 62 400. În permanență cadrele cu pregătire medie și superioară urmează cursuri de perfecționare pentru însușirea continuă a celor mai noi cunoștințe tehnice în scopul aplicării lor în practică.

Obiectivele principale urmărite în dezvoltarea industriei chimice din țara noastră

Satisfacerea agriculturii cu îngrășăminte chimice și produse pentru combaterea dăunătorilor. În acest scop s-au construit și pus în funcțiune noi fabrici de îngrășăminte chimice care au creat posibilitatea ca agricultura să primească în anul 1963 peste 900 000 t îngrășăminte față de circa 1 000 t livrate în anul 1948.

Lucrările de construcții pentru crearea noilor capacități în industria de îngrășăminte chimice se desfășoară în ritm susținut. Intrarea în funcțiune a instalațiilor de amoniac și îngrășăminte cu azot de la Combinatul chimic — Craiova și combinatele Tg. Mureș și Turnu-Măgurele în cursul anilor 1965—1967 vor asigura, împreună cu unitățile existente, o producție de circa 2,5—3 mil. t/an îngrășăminte.

O dată cu creșterea cantitativă a producției de îngrășăminte se asigură lărgirea sortimentelor și îmbunătățirea lor calitativă. Crește producția de îngrășăminte concentrate în substanță activă, îngrășăminte cu mai multe elemente active, precum și îngrășăminte lichide care au o mare eficiență economică.

S-a prevăzut ca în viitor întreaga cantitate de îngrășăminte solide să fie granulată și livrată în saci, ceea ce va înlesni o încorporare mai ușoară în sol a îngrășămintelor, creînd și condiții mai economice de transport, manipulare și depozitare.

Pentru combaterea dăunătorilor, în perioada 1960—1963 s-au creat noi capacități de producție la insecticidele pe bază de hexacloran și detoxan și s-au fabricat sortimente noi de antidăunători, ca fungicidul și insecticidul « Dibutox ».

Producția existentă împreună cu capacitățile noi în construcție vor asigura în anul 1965 o producție de circa 150 000 t/an insectofungicide condiționate, față de 24 000 t în anul 1959.

Sectorul zootehnic este sprijinit de industria chimică cu medicamente curative și preventive, cu biostimulatori — vitamine și aminoacizi — , precum și cu substanțe chimice care, folosite ca adaosuri în furajarea animalelor, contribuie la obținerea unei producții sporite de carne și lapte.

Fabricarea de fire și fibre chimice (sintetice și artificiale) care să asigure nevoile industriei textile și să creeze un disponibil pentru export. În anul 1959 a fost pusă în funcțiune la Săvinești prima fabrică din țară pentru producția de fire și fibre sintetice poliamidice — relon — , cu o capacitate de 2 000 t/an, și în anul 1963 a intrat în funcțiune o nouă fabrică de fire și fibre sintetice înlocuitoare de lînă tip melana, cu o capacitate de 5 000 t/an. Tot la Săvinești se va construi în anii următori o nouă fabrică de 5 000 t caprolactamă și de fire textile și cord cu o capacitate de 2 000 t/an.

Anul acesta va intra în funcțiune la Brăila o unitate modernă cu o capacitate de 35 000 t/an celofibră care va utiliza celuloza chimică fabricată din stuful din Delta Dunării și o unitate de 10 000 t/an super-super cord pentru anvelope și articole tehnice.

Prin intrarea în funcțiune a acestor unități se va ajunge în anul 1965 la o producție totală de circa 55 000 t/an fire și fibre chimice.

Dezvoltarea producției de materiale plastice și rășini sintetice în scopul economisirii metalelor feroase și neferoase, lemnului, pielii, cleiurilor naturale, vopselurilor pe bază de uleiuri comestibile și introducerea acestor materiale sintetice în toate ramurile industriale, cu utilizări care vor contribui la progresul tehnic și creșterea productivității muncii. Pentru fabricarea materialelor plastice funcționează o fabrică de policlorură de vinil, la Uzinele chimice — Turda, cu o capacitate de 5 500 t/an, și o fabrică la Combinatul chimic — Borzești, cu o capacitate de 12 000 t/an policlorură de vinil emulsie. Anul acesta intră în funcțiune la Borzești o nouă instalație care va produce 24 000 t/an policlorură de vinil suspensie. În cadrul Combinatului petrochimic — Brazi anul acesta va intra în funcțiune o fabrică de 24 000 t/an polietilenă de presiune înaltă, iar la Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești se produc 6 500 t/an polistiren, producția urmînd să fie mărită la 15 000 t/an.

Producția de cleiuri sintetice, lacuri și vopsele pe bază de rășini sintetice se dezvoltă continuu. La Combinatul chimic — Victoria se produc anual 25 000 t cleiuri sintetice, la Uzinele chimice — Rîșnov 1 600 t/an poliacetat de vinil, iar la Combinatul chimic — Craiova se construiește o unitate de 20 000 t/an poliacetat de vinil emulsie.

Prin punerea în funcțiune a instalațiilor în construcție, în anul 1965 se va ajunge la o capacitate de producție de circa 120 000 t/an materiale plastice și rășini sintetice.

Pentru prelucrarea materialelor plastice în diverse obiecte necesare sectoarelor economiei naționale, au fost dezvoltate și înzestrate cu utilaje moderne fabricile de materiale plastice din București, Buzău și Orăștie și s-a construit o fabrică modernă la Iași.

Asigurarea cu anvelope și camere a mijloacelor de transport și a industriei cu articole tehnice și bunuri de larg consum din cauciuc. Necesarul de cauciuc sintetic al R.P.R. se acoperă în cea mai mare parte din producția Combinatului de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești. Fabricarea noilor tipuri de cauciuc stereospecifice cu calități asemănătoare celor naturale va spori producția de cauciuc sintetic la peste 100 000 t/an, creînd și disponibilități de export.

Pentru prelucrarea cauciucului s-a dezvoltat Uzina de anvelope de la Florești cu o capacitate de producție de 330 000 buc. anvelope auto-tractor, 2 mil. buc. anvelope moto-velo și s-a construit uzina de anvelope « Danubiana », cu o capacitate de producție de 1 mil. buc./an anvelope mari pentru camioane și tractoare.

La Combinatul de prelucrare a cauciucului de la Jilava și în uzinele existente s-a dezvoltat producția bunurilor de consum și a articolelor tehnice.

Asigurarea populației și industriei cu produse de spălare — detergenți sintetici. Industria de detergenți s-a dezvoltat în special pe sortimentul fabricat din benzină, după un procedeu romînesc. În prezent se produc circa 16 000 t/an și se prevede, după anul 1965, realizarea de sortimente noi pe bază de alcooli și substanțe neionice.

Dezvoltarea industriilor de coloranți organici, de pigmenți organici și anorganici și de lacuri și vopsele pentru acoperirea necesităților cantitative și calitative interne creînd și unele disponibilități pentru export. În prezent se fabrică circa 4 500 t/an coloranți organici, care asigură o paletă de aproape 300 de tipuri. Noile capacități date în exploatare la fabrica « Colorom » — Codlea asigură în anul 1965 o producție de 6 400 t/an coloranți.

Pentru sprijinirea sănătății umane și ajutorarea sectorului zootehnic din agricultură, industria de medicamente și produse fitofarmaceutice produce în prezent circa 2 000 de medicamente și substanțe fitofarmaceutice, din care aproximativ 100 pentru sectorul zooveterinar. În R.P.R., industria de medicamente are trei centre principale de activitate: la București, unde va fi realizată dezvoltarea producției în anii viitori prin concentrarea și dezvoltarea producției actuale, la Iași, puternic centru de biosinteză, iar la Cluj se asigură fabricarea medicamentelor de sinteză fină.

Creșterea producției de acid sulfuric, produse sodice, carbid, diverse săruri etc., pentru satisfacerea nevoilor economiei. În prezent sînt în funcțiune uzinele Govora și Ocna-Mureș, care produc circa 300 000 t/an sodă calcinată.

Producția de sodă caustică s-a dezvoltat prin construcția de noi și moderne instalații pentru electroliză, asigurîndu-se în prezent o capacitate de aproape 170 000 t/an sodă caustică și 100 000 t/an clor.

La Combinatul chimic de la Tîrnăveni prin punerea în funcțiune a unui nou cuptor s-a mărit producția de carbid la circa 120 000 t/an.

Pentru acoperirea necesarului de acid sulfuric s-au construit noi instalații care asigură o producție de 343 000 t/an și sînt în curs de realizare noi unități moderne de mare capacitate, care vor asigura o producție de peste 800 000 t/an.

La uzinele de la Valea Călugărească a intrat în funcțiune instalația modernă pentru fabricarea tripolifosfatului, cu o capacitate de 10 000 t/an, urmînd a intra în funcțiune și instalația pentru fabricarea sulfatului de sodiu (30 000 t/an), produs necesar la condiționarea detergenților.

Asigurarea necesităților industriale cu hîrtie pentru ambalaje și a celor culturale cu hîrtie de scris și tipărit a pus industriei chimice problema lărgirii considerabile a bazei de materii prime. În acest scop s-a trecut la folosirea ca materie primă a plantelor anuale — stuf și paie — , precum și a deșeurilor de lemn. În 1965, ponderea plantelor anuale în totalul producției de celuloză va fi de circa 40%.

O dată cu mărirea și modernizarea fabricilor existente s-au construit noi unități de mare capacitate: fabrica de celuloză din paie « Palas » — Constanța, fabricile de celuloză și cartoane de la Brăila și Combinatul de celuloză și hîrtie de ambalaj și saci de hîrtie de la Suceava.

Sînt în curs de construcție și vor intra în funcțiune în 1964—1965 Combinatul de celuloză și hîrtie din paie la Călărași, cu o capacitate de 50 000 t/an celuloză și 60 000 t/an hîrtie, Combinatul de celuloză și hîrtie de la Dej, cu o capacitate de 50 000 t/an celuloză și 35 000 t/an hîrtie și o nouă linie de celuloză papetară și hîrtie din stuf la Brăila, cu o capacitate de 50 000 t/an celuloză și 40 000 t/an hîrtie.

Asigurarea dezvoltării continue a industriei construcțiilor de mașini, electrotehnică, chimică și altele prin dezvoltarea corespunzătoare a industriei de metale neferoase. În acest scop producția principalelor metale neferoase de bază a crescut față de anul 1948 de 7 ori la plumb, de 14 ori la cupru și de 10 ori la zinc.

Pentru realizarea sarcinilor trasate de Congresul al III-lea al P.M.R. cu privire la creșterea producției de metale neferoase sînt în curs de execuție importante investiții. La Baia Mare se construiește o nouă uzină pentru producerea cuprului, cu o capacitate de 40 000 t/an, din care instalația de cupru electrolitic cu o capacitate de 20 000 t/an a intrat în funcțiune în 1963.

La Copşa Mică se construieşte o mare uzină care va produce 27 000 t/an plumb şi 23 000 t/an zinc prin procedeul cel mai modern cunoscut în acest domeniu şi care va intra în funcţiune anul acesta.

La Oradea se construieşte o fabrică pentru producţia a 120 000 t/an alumină, iar la Slatina se vor produce 50 000 t/an aluminiu. Ambele capacităţi vor intra în funcţiune în anul 1965. Se prevede mărirea capacităţii de producţie pentru aluminiu la 100 000 t/an.

Pentru valorificarea tuturor deşeurilor de metale neferoase este în curs de construcţie şi va intra în funcţiune în anul 1965 o nouă uzină de prelucrare a metalelor neferoase secundare şi a aliajelor provenite din acestea, cu o capacitate de circa 60 000 t/an.

O atenţie deosebită s-a acordat valorificării complete a materiei prime prin obţinerea de elemente rare pentru necesităţile industriei electrotehnice, electronice, construcţiei de maşini. Pe baza unor tehnologii elaborate de institutele noastre de cercetări în prezent se produc: germaniu, cadmiu, indiu, seleniu, telur. Sînt în curs de elaborare proiectele pentru obţinerea de vanadiu, galiu, zirconiu.

Amplasarea noilor unităţi ale industriei chimice s-a făcut conform indicaţiilor date de conducerea de partid şi de stat. Noile obiective au fost construite în apropierea bazei de materii prime, cum sînt Combinatul de cartoane şi celuloză din stuf şi Fabrica de celuloză şi celofan de la Brăila, Combinatul chimic de la Craiova şi cel pentru îngrăşăminte chimice de la Tg. Mureş, situate lîngă resurse de gaze naturale, Combinatul petrochimic de la Brazi şi Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice — Oneşti, situate lîngă rafinăriile furnizoare de gaze etc.

Un alt criteriu a fost acela de a construi întreprinderile în zone cu mari consumatori ai produselor fabricate. Combinatul de îngrăşăminte cu azot — P. Neamţ deserveşte regiunea cerealieră din Moldova, Combinatul de îngrăşăminte de la Tr. Măgurele va aproviziona marile zone agricole din Cîmpia Dunării. Această amplasare are mari efecte economice datorită reducerii substanţiale a cheltuielilor şi economisirii mijloacelor de transport.

Amplasamentele alese au îmbunătăţit continuu repartizarea raţională a forţelor de producţie şi au dus la creşterea potenţialului economic al regiunilor mai puţin dezvoltate.

Atenţia deosebită acordată de conducerea de partid şi de stat acestor principii de amplasare judicioasă a noilor obiective reiese din analiza amănunţită pe care conducerea de partid şi de stat a făcut-o la faţa locului împreună cu specialiştii din industria chimică.

Pentru obţinerea unor produse chimice de cea mai bună calitate şi la un preţ de cost convenabil, conducerea de partid şi de stat a indicat şi a urmărit ca noile uzine să aibă la bază procese tehnologice şi instalaţii la cel mai înalt nivel tehnic cunoscut pe plan mondial. La toate instalaţiile realizate sau în curs de realizare, în planul de şase ani s-au adoptat procedee tehnologice continue, linii de fabricaţie de mare capacitate, automatizare şi mecanizare avansată, cu reducerea la minimum a personalului de deservire, iar amplasarea instalaţiilor, în măsura în care a fost posibil, s-a făcut în aer liber. Instalaţiile construite prelucrează şi valorifică complex materiile prime, realizînd şi recuperarea energiei termice sau mecanice.

Ramurile importante ale industriei noastre chimice au fost dotate, pentru principalele fabricaţii, cu tehnologii dintre cele mai moderne, folosind din plin ultimele cuceriri ale ştiinţei şi tehnicii mondiale.

Acidul sulfuric se fabrică în linii de 100 000 t/an capacitate, amplasate în aer liber, folosind prăjirea piritelor în cuptoare cu pat fluidizat şi recuperarea energiei sub formă de abur. În viitor se prevede construcţia unor linii de 200 000 şi 300 000 t/an capacitate.

Fabricarea amoniacului pe bază de gaz metan se realizează în linii mari de 100 000 t/an capacitate şi are la bază conversia metanului cu vapori de apă în cuptor tubular, conversia oxidului de carbon realizîndu-se cu catalizator în strat. Instalaţiile de amoniac recuperează energia reziduală sub formă de abur de 40 atm şi 450°C. Noile linii de amoniac se vor construi la o capacitate de 300 000 t/an capacitate.

Pentru prima oară se produc în ţară acid fosforic şi tripolifosfat printr-o tehnologie continuă la majoritatea fazelor.

În industria de îngrăşăminte chimice s-a făcut un salt calitativ, trecîndu-se la producţia de îngrăşăminte concentrate şi granulate. Se produce uree din amoniac şi bioxid de carbon, în linii de 100 000 t/an, obţinîndu-se uree sub formă de granule cu conţinut redus de biuret. Se fabrică nu numai ureea sub formă de îngrăşămînt mineral, dar şi sub formă de furaj animal.

S-a trecut la producţia îngrăşămintelor complexe cu fosfor, plecînd de la fosforite şi trecînd prin faza de fosfat de amoniu. Se realizează instalaţii cu linii de 200 000 t/an îngrăşăminte complexe, avînd un conţinut de 60 000 t/an P_2O_5 cu raport N: P: K variabil şi cu adaos sau fără adaos de microelemente sau antidăunători.

Pe linia chimizării gazelor naturale se fabrică acetilena pe calea cracării în arc electric cu purificarea şi concentrarea acetilenei cu solvenţi selectivi, obţinîndu-se acetilenă de 99,7%, acetilena constituind materia primă pentru obţinerea policlorurii de vinil. De asemenea se fabrică acetilenă prin oxidarea parţială a gazului metan cu obţinerea concomitentă a acetilenei şi a gazelor de sinteză, acetilena fiind destinată pentru fabricarea amoniacului.

La baza petrochimiei noastre stă și obținerea de olefine în instalații moderne, care produc etilenă și propilenă de înaltă puritate.

Hidrocarburile aromatice, benzen, toluen, etilbenzen, orto-, para- și metaxilen, necesare chimizării, se obțin prin reformarea catalitică a benzinelor inferioare și separarea aromatelor în instalații moderne de un înalt nivel tehnic și tehnologic.

Pentru produsele organice de bază sau intermediare s-au introdus tehnologii noi și materii prime noi. Astfel, la baza dezvoltării producției de anhidridă ftalică este ortoxilenul obținut pe cale petrochimică, care se oxidează cu aer la anhidridă ftalică de puritate avansată, instalația fiind adaptată pentru recuperarea oxidului fumaric.

Etilenoxidul se va produce prin oxidarea directă cu aer a etilenei în prezență de catalizatori, o parte fiind transformată în glicoli prin hidratare.

Producerea alcoolilor și aldehidelor se realizează folosind tehnologiile cele mai noi. Se fabrică metanol din gaz metan, care, oxidat pe cale catalitică cu aer, este transformat în formaldehidă în instalații de mari capacități complet automatizate.

Pentru fabricarea de alcooli grași sintetici din acizi grași sintetici, pe calea hidrogenării directe a acizilor fără a se trece prin faza de esteri, s-a construit în țara noastră prima instalație din lume.

În producția materialelor plastice s-au introdus procedeele de polimerizare cele mai avansate. Prin producerea polietilenei de înaltă presiune în practica uzinelor noastre se introduce tehnica presiunilor înalte, 1 500—2 000 atm. Obținerea polistirenului se face prin polimerizarea în suspensie, obținîndu-se produse cu proprietăți optice și dielectrice superioare, cu rezistență mărită la șoc.

Instalația de celofibră și celofan, care va intra anul acesta în funcțiune la Brăila, va folosi, pentru prima oară în lume, la scară industrială, celuloza din stuf pentru fabricarea celofibrei și celofanului cu calități corespunzătoare celor de pe piața mondială.

Instalația de rețele super-super cord va produce, pentru prima oară la noi în țară, un cord de cea mai înaltă calitate, care va mări durabilitatea anvelopelor de mai multe ori.

Producția noastră de fire și fibre sintetice se bazează exclusiv pe materii prime petrochimice și pe procedee petrochimice. Fibrele poliamidice se produc pe bază de fenol — obținut industrial atît pe calea sulfonării benzenului cît și pe calea hidroperoxidului de cumen—, iar la baza fabricării fibrelor poliacrilonitrilice este gazul metan.

Acestea sînt numai cîteva exemple din principalele ramuri ale industriei noastre chimice care ilustrează transpunerea în viață a Directivelor celui de-al III-lea Congres al P.M.R. de a dezvolta industria noastră chimică folosind cele mai noi cuceriri ale patrimoniului științific și tehnic mondial.

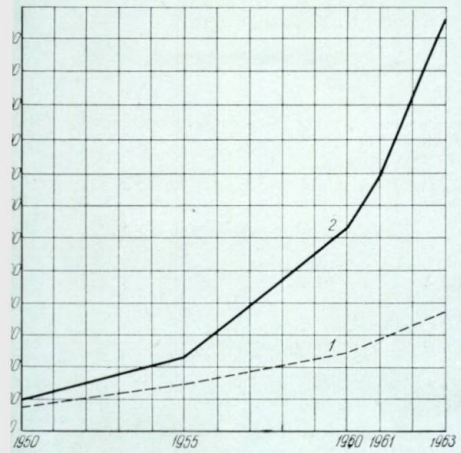
O dată cu realizarea acestor instalații noi, uzinele noastre au fost dotate cu instalații experimentale, care să permită continua ridicare a nivelului tehnic, pentru a ține pasul cu dezvoltarea tehnicii mondiale în anii care urmează. Totodată, cu tehnologiile noi însușite de fabricile noastre s-au introdus metode și aparate moderne de analiză și control, ca cromatografia de gaze, spectrofotometria în infraroșu, spectrometria de masă, densimetria cu raze gamma, analiza termogravimetrică și termodiferențială și altele.

Atenția deosebită acordată de conducerea de partid și de stat pentru înzestrarea institutelor și laboratoarelor noastre a creat posibilitatea ca cele cinci institute de cercetări și cele patru laboratoare centrale să definitiveze procese tehnologice avansate — fabricarea detergenților din benzina de cracare termică, obținerea acetilenei prin cracarea catalitică a gazului metan, fabricarea polietilenei de tip amil-sodiu și altele —, să mărească sortimentul de coloranți la peste 250 de tipuri, cel de lacuri și vopsele la circa 300 de tipuri, să prepare peste 600 de reactivi chimici, o gamă largă de produse ajutătoare pentru industria textilă și de pielărie, peste 2 000 de tipuri de materiale plastice prelucrate.

La dotarea industriei chimice cu uzine, secții, instalații noi, corespunzătoare tehnicii moderne, un rol deosebit revine și activității de proiectare, care se execută în trei institute de proiectare ale Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei. Colectivele de proiectanți, îmbunătățindu-și permanent munca potrivit cu cerințele tehnicii celei mai avansate, au realizat proiecte corespunzătoare pe baza cărora au fost construite uzine și instalații la nivelul tehnicii mondiale.

Rezultatele obținute în dezvoltarea industriei chimice, precum și a întregii economii naționale constituie o dovadă a forței creatoare și a talentului poporului nostru, care în scurt timp a reușit să-și însușească tehnica și tehnologia complexă a instalațiilor puse în funcțiune și să le exploateze în cele mai bune condiții, dînd dovadă de o înaltă conștiință socialistă în muncă.

Avîntul industriei noastre chimice — una dintre marile creații ale regimului democrat-popular — constituie o mărturie vie a justeței politicii partidului nostru, care analizează profund și multilateral problemele concrete ale economiei, asigurînd o dezvoltare armonioasă a tuturor sectoarelor. Strîns unit alături de partid poporul nostru luptă neobosit pentru înfăptuirea cu succes a sarcinilor prevăzute în planul șesenal și pentru realizarea noilor sarcini prevăzute în viitorul plan economic, convins că numai aceasta este calea justă de ridicare continuă a nivelului său de trai.



. 1. Dinamica producţiei globale industriale şi pro-ţiei globale chimice din R.P.R. în perioada 1950—1963: - producţia globală industrială; *2* — producţia globală chimică.

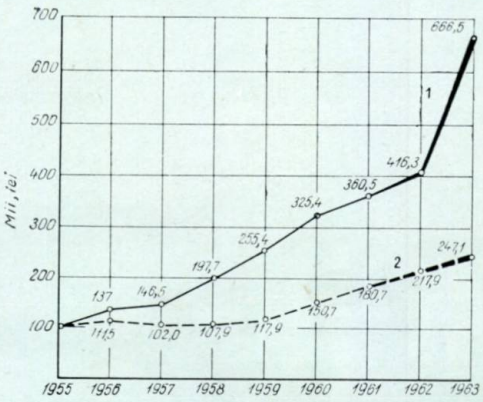


Fig. 2. Dinamica de creştere a investiţiilor în industria chimică exclusiv celuloză şi hîrtie — *1* şi a investiţiilor pe total industrie — *2* din R.P.R. în perioada 1955—1963.

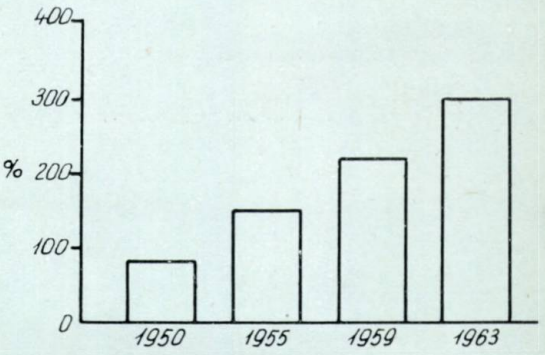
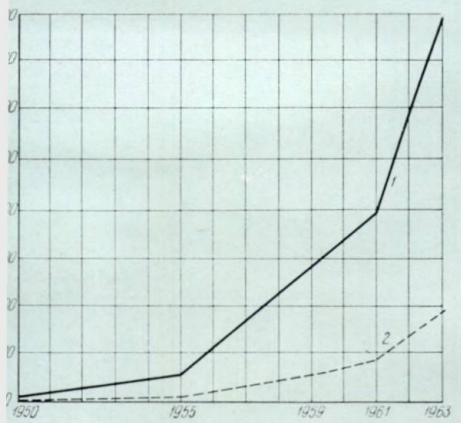


Fig. 3. Dinamica productivităţii muncii în industria chimică din R.P.R. în perioada 1950—1963.



g. 4. Dinamica producţiei de îngrăşăminte chimice ıte— *1* şi substanţă activă — *2* din R.P.R. în perioada 1950—1963.

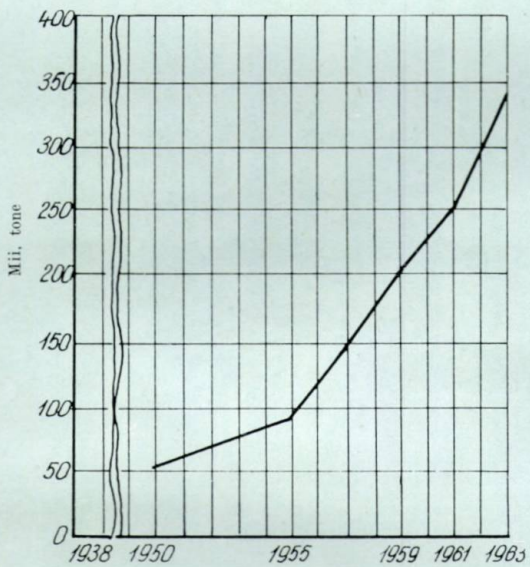


Fig. 5. Dinamica producţiei de acid sulfuric în R.P.R. în perioada 1950—1963.

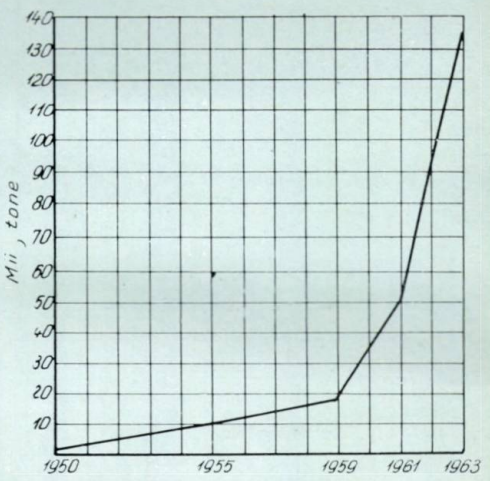


Fig. 6. Dinamica producţiei de amoniac în R.P.R. în perioada 1950—1963.

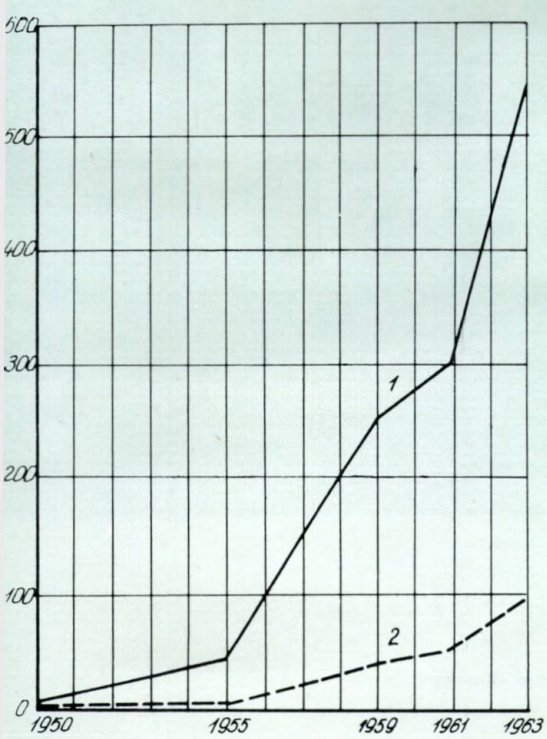


Fig. 7. Dinamica producţiei de îngrăşăminte cu fosfor brute — *1* şi substanţă activă — *2* din R.P.R. în perioada 1950—1963.

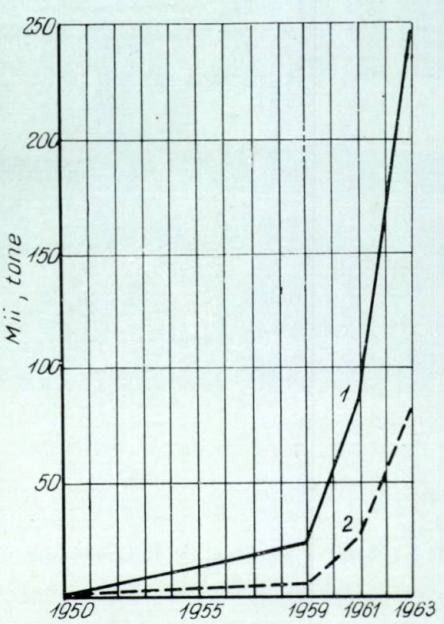


Fig. 8. Dinamica producţiei de îngrăşăminte cu azot brute — *1* şi substanţă activă — *2* din R.P.R. în perioada 1950—1963.

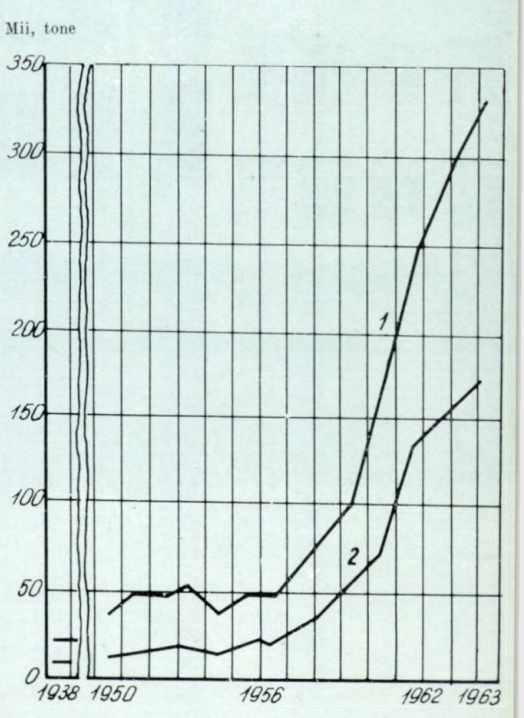
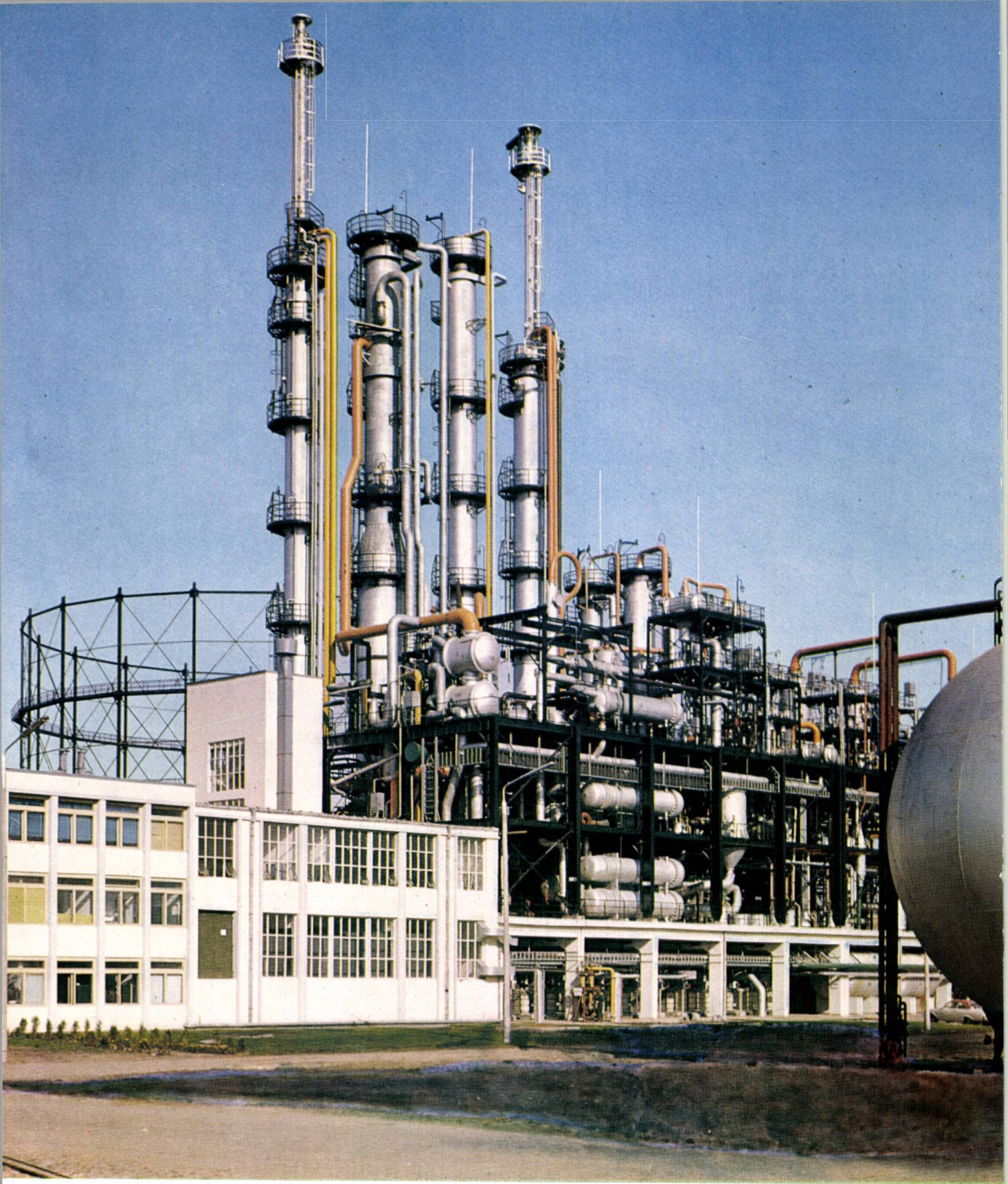


Fig. 9. Dinamica producţiei de sodă calcinată — *1* şi a producţiei de sodă caustică — *2* din R.P.R în perioada 1950—1963.



Instalația de purificare a acetilenei de la Combinatul chimic—Borzești.

În 1964 și 1965 urmează să intre în funcțiune un număr mare de combinate, uzine și instalații chimice.

Intrarea în funcțiune a tuturor acestor instalații va duce la îndeplinirea și depășirea sarcinilor privind sporirea capacităților de producție prevăzute în planul de șase ani și va crea premizele pentru creșterea corespunzătoare a producției în primii ani ai planului următor (1966—1970).

(Din Lupta de clasă nr. 4, 1964).

CÎTEVA ASPECTE DE LA COMBINATUL CHIMIC—CRAIOVA

Gh. Manolescu

În ritmul rapid de dezvoltare a industriei chimice din țara noastră, Combinatul chimic—Craiova intervine incontestabil cu o pondere importantă, cantitativă și calitativă. Valorificarea superioară a unei singure materii prime — gazul metan — prin integrarea complexă a profilului de producție îmbogățește economia noastră națională cu o nouă gamă de produse chimice, iar folosirea liniilor moderne de fabricație, de mare capacitate, duce la un volum apreciabil de producție (fig. 1).

În concepția și realizarea Combinatului chimic — Craiova s-a urmărit cu consecvență aplicarea celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii. Această linie directoare se reflectă în profil, în tehnologie, în utilaje, în plan general sau în construcții, precum și în tot procesul de producție care se va desfășura în etapa finală de dezvoltare. În cele ce urmează vom prezenta numai cîteva dintre cele mai caracteristice aspecte și care vor da imaginea acestei mari realizări a industriei chimice din țara noastră, creație exclusivă a regimului de democrație populară.

Profilul de producție al Combinatului chimic — Craiova a fost conceput pe baza valorificării superioare a gazului metan prin procesul oxidării parțiale, cu obținerea de acetilenă și cu valorificarea gazelor reziduale din procesul oxidării, la amoniac. Astfel s-au creat două instalații centrale — acetilenă și amoniac — generatoare a două mari sectoare de producție:

— sectorul organic, folosind acetilena ca materie primă pe linia acetaldehidei, pentru realizarea de butanol (20 000 t/an), octanol (10 000 t/an) și acid acetic (20 000 t/an) și folosirea mai departe a acidului acetic ca materie primă pentru fabricarea de acetat de polivinil emulsie 50% (20 000 t/an), alcool polivinilic și acetali;

— sectorul îngrășămintelor cu azot, unde amoniacul este transformat în azotat de amoniu granulat (300 000 t/an) și uree (100 000 t/an), rămînînd o cantitate de amoniac disponibilă, ce va fi livrată agriculturii sub formă de apă amoniacală.

În exploatare normală, cele două sectoare sînt funcțional legate între ele prin cele două instalații centrale — acetilenă și amoniac. S-a prevăzut totuși ca, în caz de avarie la secția de acetilenă, instalația de amoniac să fie decuplată și să funcționeze independent. Astfel s-a urmărit a se realiza o instalație de amoniac cu flexibilitate mare, care să se adapteze ușor oricăror posibilități de funcționare, atît pe gaz rezidual cît și pe gaz metan. Flexibilitatea instalației de amoniac s-a realizat după concepții moderne, singura modificare solicitată, constînd în înlocuirea capului de amestec al oxigenului cu gazul (materia primă folosită) situat la partea superioară a convertorului.

Capacitatea secțiilor de producție la nivelul capacităților mondiale s-a putut realiza atît prin folosirea de linii de fabricație paralele, în funcție de capacitatea maximum economică a agregatelor-cheie, cît, mai ales, prin folosirea intensivă a utilajelor. Cîteva exemple de utilaje de mare capacitate sînt, în acest sens, edificatoare:

— Secția de separare aer are o producție de oxigen de 95% puritate și este echipată cu mai multe turbocompresoare tip K—1500—62—2, fiecare cu un debit nominal de aer de 90 000 Nm^3/h, acționate cu motoare electrice de mare putere; apoi cu blocuri de separare aer tip BR-6 și BR-1, dînd fiecare o producție de oxigen de 95% puritate și de azot de 99,998% puritate.

— În fabrica de amoniac sînt montate trei coloane de sinteză, de 14 m înălțime, cu o capacitate de 70 000 t/an fiecare; utilajul-cheie din instalația

de acetaldehidă — coloana de hidratare — se caracterizează printr-un mare volum util de catalizator, avînd o înălțime de 10 m.

Regimul de funcționare cu aplicarea indicilor de utilizare extensivi maximi este unul dintre aspectele moderne ce caracterizează procesul de producție la Combinatul chimic—Craiova.

Pe baza experienței dobîndite în exploatarea instalațiilor similare din alte țări, dimensionarea liniilor de fabricație, în sectorul îngrășămintelor cu azot, s-a făcut după adoptarea unui regim de funcționare continuu timp de 365 zile/an, respectiv 8 760 ore/an. Dată fiind interdependența funcțională între cele două sectoare — organic și îngrășăminte cu azot —, a trebuit să se adopte același regim de funcționare continuă, cu indice de utilizare extensiv maxim, și pentru instalația de acetilenă, respectiv și pentru instalațiile integrate, consumatoare de acetilenă. Efectul economic al aplicării regimului de funcționare continuu, la fondul de timp maxim calendaristic, a apărut în eliminarea depozitelor intermediare, materialele circulînd continuu între instalații, de la fabrica de acetilenă pînă la produsul finit-marfă.

Opririle pentru reparații — curente, mijlocii și capitale — se vor realiza pe linii și pe bază de grafice de reparații preventiv planificate, în funcție de performanțele utilajelor, avînd ca efect numai o variație a capacităților zilnice de producție. Pentru exemplificare se va prezenta regimul de funcționare la fabrica de amoniac, unde capacitatea de producție se va realiza prin:

cinci linii pentru conversia gazului (rezidual sau natural);
cinci linii pentru compresia gazului convertit — respectiv de sinteză;
patru linii pentru spălarea cu azot a gazului convertit;
trei linii pentru sinteză.

Ținînd seamă de capacitățile nominale și de performanță ale utilajelor, de numărul de linii și de perioadele de opriri necesare, producția fabricii de amoniac va fi determinată de capacitățile orare astfel:

timp de 245 zile/an la capacitatea maximă de 26,3 t/h;
timp de 96 zile/an la capacitatea de 19,3 t/h din cauza fazei de spălare cu azot;
timp de 24 zile/an la capacitatea de 18,2 t/h din cauza fazei de sinteză.

Evident, numărul de zile corespunzătoare fiecărei capacități reprezintă suma unor opriri periodice, cu o frecvență determinată de numărul de linii.

Funcționarea în ansamblu a tuturor fabricilor din combinat se va realiza prin suprapunerea graficelor de funcționare, specifice fiecărei secții, într-un grafic unic-coordonator, din care va rezulta o funcționare în trepte. Exploatarea instalațiilor după un grafic în trepte impune adoptarea unei automatizări avansate a proceselor tehnologice, care să permită reglarea simultană a parametrilor funcționali, dependenți de variabilele sistemului. Reglarea simultană a parametrilor funcționali pe ansamblul combinatului se prevede a se realiza cu ajutorul unei mașini electronice de calcul, de la un punct de dispecer central.

Tehnologiile de fabricație ale celor două secții interdependente — acetilenă și amoniac — au reprezentat, în concepția tehnică a combinatului, un punct principal, pentru care s-a dat o deosebită atenție.

Prin purificarea gazului brut rezultat în procesul oxidării parțiale a gazului metan se obține concomitent cu acetilenă de puritate 99,7% și gaz rezidual de următoarea compoziție, exprimată în volume: 63,5% H_2; 1,80% N_2; 29,00% CO; 5,30% CH_4; 0,02% C_2H_2; 0,47% C_2H_4; 0,01% C_3H_4 și NH_3 500 p.p.m. În aceste condiții s-a considerat inițial că cea mai indicată schemă tehnologică pentru prelucrarea acestor gaze, pe linia fabricării amoniacului, ar fi hidrogenarea acetilenei — care prezintă pericol de explozie chiar la acest conținut redus —, urmată de conversia oxidului de carbon cu vapori de apă. Avînd în vedere că metanul conținut în gazul razidual ar rămîne neconvertit și ar însoți hidrogenul pînă la instalația de spălare a acestuia cu azot lichid, separarea sa în această fază ar crea dificultăți, reducînd capacitatea instalației de spălare. Față de aceste considerente și pe baza unei analize tehnico-economice, s-a adoptat schema de prelucrare a gazului de sinteză și prin cracarea metanului, urmată de conversia oxidului de carbon. S-au eliminat astfel dezavantajele menționate și s-a obținut flexibilitatea fabricii de amoniac pentru prelucrarea celor două baze de materie primă — gazul rezidual sau gazul metan.

Un alt exemplu de analiză atentă pentru alegerea celei mai bune tehnologii îl constituie purificarea gazului convertit de bioxid de carbon, pentru care s-au studiat două scheme de principiu:

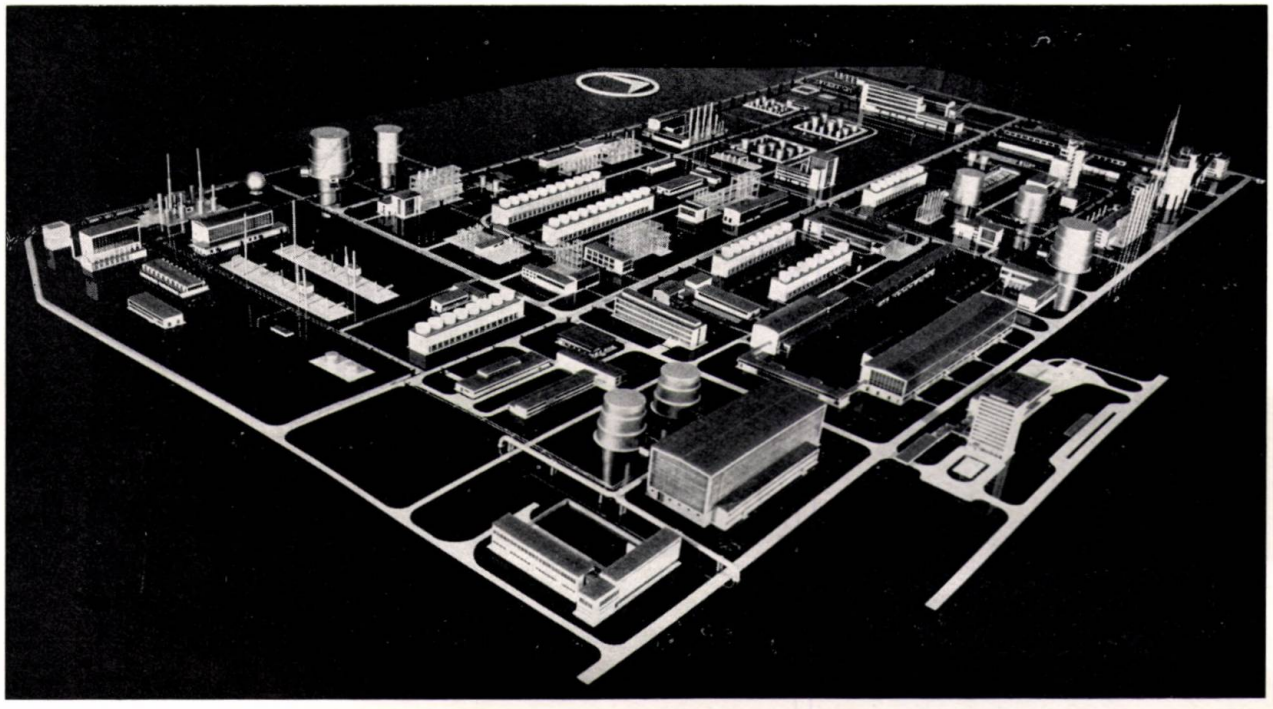
— purificarea gazului convertit cu apă și leșie de hidroxid de sodiu la presiunea de 30 at;

— purificarea cu monoetanolamină în două trepte — treapta I la presiune atmosferică și treapta a II-a la 28—29 at —, urmată de epurarea suplimentară cu soluție de hidroxid de sodiu.

Din analiza tehnico-economică a celor două metode s-a ales metoda de purificare cu monoetanolamină, deoarece s-a constatat că se reduce investiția specifică la o tonă amoniac cu 12,5%, prețul de cost cu 14,5% și consumul de combustibil cu 5%; în același timp se obține bioxid de carbon de puritate corespunzătoare (min. 98,5%) integrării cu instalația de uree.

Elementele de tehnică nouă însoțesc fiecare obiect și fiecare realizare din cadrul Combinatului chimic—Craiova, iar între acestea utilajele-cheie reprezintă nivelul cel mai modern. Așa, de pildă:

a. Secția de acid azotic diluat este dotată cu cinci linii de fabricație, paralele. Caracteristic la aceste linii, și spre deosebire de cele realizate la Combinatul de îngrășăminte cu azot de la Piatra-Neamț, este coloana de absorbție, care lucrează cu un randament de absorbție a oxizilor de azot de 98,5—99,0%, prin intensificarea răcirii talerelor, răcire ce se reali-



Macheta Combinatului chimic — Craiova.

zează atît cu apă (talerele 1—9), cît și cu solă de —10°C (talerele 11—25).

b. La fabrica de azotat de amoniu, elementele de tehnică nouă sînt reprezentate prin operația de evaporare a soluției, care se realizează în două trepte, și prin operația de răcire a granulelor, care se realizează în suspensie, la baza turnului, eliminînd astfel instalația de răcire în tambur.

c. Fabrica de uree este realizată după o tehnologie modernă, la nivelul ultimelor pe plan mondial: sinteza ureei are loc în două trepte — în reactor, unde se formează carbamatul de amoniu, și în autoclavă, unde are loc transformarea carbamatului în uree. Aici, se menționează ca utilaje mai deosebite: compresorul de CO_2, tip Boxer, la 230 ata, și autoclava de transformare a carbamatului de amoniu în uree de mare productivitate.

d. Elementul nou caracteristic al fabricii de acetilenă este reactorul de piroliză, unde se remarcă un dispozitiv de repartiție omogenă a amestecului metan-oxigen, confecționat din oțel refractar. Tot în fabrica de acetilenă, prin calcinarea negrului de fum rezultat, se obține, cu ajutorul unui cazan recuperator, o cantitate de 50 t abur/h de 33 ata.

Concepția planului general și a cooperărilor. Față de amploarea și multitudinea problemelor ridicate de proiectarea Combinatului chimic — Craiova a fost necesar a se face o cotitură hotărîtă în concepția planului general și a cooperărilor. Exemplificăm cu cîteva aspecte mai deosebite:

Amplasînd secțiile de fabricație în așa fel încît să fie respectat strict fluxul tehnologic, s-a putut obține o zonificare netă a combinatului, grupînd depozitele într-o singură zonă și desfășurînd căile ferate într-un fascicul restrîns.

Un mare volum de instalații au fost proiectate în aer liber, din totalul suprafețelor construite instalațiile în aer liber reprezentînd aproximativ 60%.

Întreaga platformă a combinatului se caracterizează printr-o compactitate deosebită, cu un indice total de ocupare a terenului de circa 60%, valoare rar întîlnită chiar în marile unități industriale din țările puternic dezvoltate.

Obiectele neproductive au fost concepute în sensul unei folosiri optime, astfel încît din suprafața total construită acestea nu reprezintă decît 24%.

Alimentarea cu utilități a secțiilor de fabricație, printr-o rețea de conducte și cabluri ce însumează zeci de kilometri, a solicitat o atenție deosebită pentru legătura cu secțiile anexe-auxiliare, precum și pentru cooperarea între surse și secții. Amploarea proiectării în concepția planului general poate fi apreciată prin cîteva cifre:

— necesarul de apă proaspătă de rîu	circa	5 400 m³/h;
— debitul de apă recirculată în instalațiile tehnologice	circa	45 000 m³/h;
— puterea cerută a receptoarelor electrice	circa	100 MW;
— consumul de abur de 8 ata	circa	260 t/h;
— consumul de abur de 13 ata	circa	125 t/h;
— necesarul de frig		14,5 Gcal/h.

Realizarea Combinatului chimic — Craiova la nivelul tehnicii celei mai moderne reprezintă nu numai un aport deosebit în economia națională, prin multitudinea sortimentelor și volumul producției, ci și o participare calitativă prin eficiența economică cu care intervine. Concepțiile moderne aplicate în realizarea instalațiilor, a planului general, precum și în organizarea procesului de producție duc implicit la prețuri de cost ale produselor comparabile cu piața internațională și mult îmbunătățite față de cele realizate în țară, în întreprinderi similare. În acest sens citățm: ureea se va realiza la un preț de cost cu 32% mai mic decît aceea realizată în instalația de la Combinatul de îngrășăminte cu azot de la Piatra-Neamț; acetilena — materia primă de bază a produselor organice — va fi la un preț de cost mai mic cu 34% decît aceea obținută în instalația intrată recent în funcțiune de Combinatul chimic — Borzești; acetatul de vinil monomer va reveni la un preț de cost cu peste 70% mai mic decît cel ce se realizează la Uzinele chimice — Rîșnov, prețul de cost al butanolului obținut sintetic din acetilenă, pe linia acetaldehidei, va fi cu peste 40% mai mic decît cel ce se realizează astăzi pentru butonolul obținut prin fermentație.

Introducerea în circuitul economic al țării a 400 000 t/an *îngrășăminte cu azot — azotat de amoniu și uree — a* 30 000 t/an *solvenți organici — butanol și octanol — și a* 20 000 t/an *materiale plastice — acetat de polivinil — la care se adaugă acetalii și alcoolul polivinilic, la un nivel de costuri cu cel puțin* 30% *mai mic decît cel actual și comparabil cu piața internațională, va duce la o eficiență economică pozitivă în sectoarele consumatoare și va constitui un potențial pentru export în condiții avantajoase economiei noastre naționale.*

Îngrășămintele cu azot vor contribui la aplicarea cu consecvență a agrotehnicii avansate și la obținerea de recolte cît mai mari.

Solvenții organici — butanol și octanol —, deosebit de apreciați în industria de lacuri și vopsele, vor permite realizarea unei puternice industrii de plastifianți, dioctil și trioctilftalat, adipat de octil, respectiv dibutilftalat, și prin aceasta independența față de import a industriei de prelucrare a materialelor plastice.

Materialul plastic — acetatul de polivinil — va putea fi folosit fără rezerve ca vopsele în construcții, ca adezivi, ca tapete și pardoseli, precum și pentru ameliorarea caracteristicilor betoanelor.

Acetalii — polivinil butiral, formal și formaletilal — se vor întrebuința la fabricarea triplexului și a cleiurilor, la obținerea emailurilor electroizolante cu destinație specială, precum și la prepararea lacului «metalvin», folosit de asemenea pentru acoperirea cablurilor și sîrmelor electrice.

În sfîrșit, alcoolul polivinilic întrebuințat, pe de o parte, ca emulgator pentru acetatul de polivinil și, pe de altă parte, în industria de prelucrare a materialelor plastice.

★

Prin prezentarea cîtorva aspecte ale Combinatului chimic — Craiova — deosebit de puține față de volumul și complexitatea acestei mari unități industriale — s-a căutat să se releve, pe de o parte, aportul acestuia în dezvoltarea industriei chimice din țara noastră, iar pe de altă parte eficiența economică a aplicării tehnicii celei mai moderne.

Concepția, proiectarea și construirea Combinatului chimic — Craiova s-au făcut și se realizează într-un ritm deosebit de susținut prin concentrarea forțelor de proiectare și a constructorilor, precum și prin folosirea din plin a importului.

Cea mai mare parte a utilajelor de la secțiile de separare aer, amoniac, acid azotic diluat și azotat de amoniu granulat au fost procurate din U.R.S.S. De asemenea, tot de aici s-a contractat și importat un volum important de utilaje pentru fabricile de acetaldehidă, acid acetic, butanol și acetat de vinil.

Fabrica de acetilenă — licență și furnitură — a fost achiziționată de la S.B.A. (Société Belge de l'azote).

Fabrica de uree realizată după procedeul Stamicarbon a fost importată din R.F.G., prin firma Friedrich Uhde G.m.b.H., Dortmund.

Marea stație de frig, cu o capacitate de 14,5 Gcal/h, a fost procurată prin DIA — Chemieausrüstungen, Berlin, care a coordonat livrarea instalației de absorbție (frig de — 15′ și —35°C).

Stațiile de tratare a apei și de epurare biologică a apelor reziduale, chimic impure, au fost procurate din R.F.G., prin intermediul firmei Lurgi din Frankfurt.

Alături de aceștia, inginerii și proiectanții din cele două institute de proiectare ale industriei chimice — IPROCHIM și IPRAN — au venit cu un aport de concepție și proiectare deosebit. Actualmente, institutul IPROCHIM este proiectant general pentru întregul complex industrial de la Craiova, cuprinzînd pe lîngă combinatul chimic și alte mari unități industriale, ca fabrica de celuloză, termocentrala și atelierele metalurgice centrale. Acestuia îi revine sarcina întregii coordonări, atît în cadrul complexului industrial, cît și pe platforma combinatului. IPRAN este proiectant de specialitate pentru sectorul îngrășămintelor cu azot, inclusiv instalația de separare aer. Sursele de utilități, secțiile anexe — auxiliare, obiectele de uz comun și întreaga rețea de conducte și rețele au fost și sînt proiectate de cele două institute — IPROCHIM și IPRAN în colaborare.

Realizarea în ritm rapid a Combinatului chimic — Craiova impune prezența și asistența tehnică a unui număr important de ingineri și proiectanți, atît pe șantier, cît și în uzinele constructoare de mașini — Vulcan, Grivița Roșie, 23 August și U.M.U.C. — care confecționează și livrează restul utilajelor ce nu au fost procurate prin import.

Folosind cît mai eficient mijloacele materiale puse la îndemînă de statul democrat-popular și însuflețiți de sarcinile mărețe ce stau în fața industriei chimice, proiectanții din cele două institute de proiectare — IPROCHIM și IPRAN — vor reuși să realizeze, în condiții optime, unul dintre cele mai mari combinate chimice, la nivelul tehnicii celei mai moderne din țările industrial puternic dezvoltate.

UZINA DE ALUMINĂ DE LA ORADEA ȘI UZINA DE ALUMINIU DE LA SLATINA

I. Pavlon

DEZVOLTAREA multilaterală a industriei noastre a determinat atît creșterea producției de metale neferoase limitată înainte la extracția plumbului, cuprului, zincului și a metalelor prețioase însoțitoare, cît și necesitatea obținerii în țară a metalului neferos de cea mai largă întrebuințare tehnică: aluminiul.

Descoperit încă din secolul trecut, aluminiul a cunoscut o dezvoltare impetuoasă, din momentul în care a fost posibilă prepararea lui pe cale electrolitică, producția sa depășind în decurs de cîțiva zeci de ani producția tuturor celorlalte metale neferoase. Datorită calităților sale deosebite — densitate mică, conductibilitate termică și electrică bună, rezistență față de agenții atmosferici, ductilitate și maleabilitate apreciabilă — domeniul de folosire a aluminiului se lărgește continuu fie înlocuind alte metale, în special oțelul și cuprul, fie avînd întrebuințări noi în domeniul tehnicii moderne. Prezența aluminiului este nelipsită aproape în toate ramurile de producție industrială.

Necesitățile de aluminiu crescînd o dată cu dezvoltarea economiei noastre industriale, Congresul al III-lea al Partidului Muncitoresc Romîn prin directivele sale a hotărît construirea unui combinat de aluminiu cu o capacitate de circa 50 000 t/an, care să intre în producție în anul 1965 și care să folosească drept bază de materie primă zăcămintele de bauxită din regiunea munților Pădurea Craiului, care au rezerve suficiente pentru asigurarea funcționării combinatului.

Ca urmare a directivelor, în prezent se construiesc cele două uzine pentru obținerea aluminiului, și anume:

— la Oradea, în apropierea zăcămîntului de bauxite se construiește uzina de alumină;

— la Slatina, în vecinătatea unui viitor nod energetic important, se construiește uzina de aluminiu, cu o capacitate de 50 000 t aluminiu electrolitic/an.

Materia primă. În regiunea munților Pădurea Craiului, bauxita se găsește în depozite lenticulare fie sub formă de bauxită masivă, fie sub formă fragmentară amestecată cu argile provenite, de cele mai multe ori, din dezagregarea bauxitei. În toate aceste lentile bauxita este de natură diasporică, și compoziția sa oscilează în jur de 54% Al_2O_3 și 6% SiO_2, prezentînd însă variații destul de largi atît de la o lentilă la alta cît și în cadrul aceleiași lentile.

Cercetările făcute de Comitetul geologic împreună cu institutele de cercetări de specialitate au constatat că prin concasare și spălare bauxitele își îmbunătățesc compoziția chimică și, ceea ce este mai important, că indiferent de compoziția inițială, final după spălare se obține întotdeauna bauxită de aceeași calitate. Pe această bază, la exploatările de bauxită la Chistag și Dobrești se construiesc instalații de spălare, capabile să asigure necesarul de bauxită pentru producția aluminiului. După spălare bauxita are o granulație de pînă la 30 mm și un conținut de minimum 55% Al_2O_3 și maximum 4,5% SiO_2 pe lîngă 21% Fe_2O_3, 2,9% TiO_2 și 11,26% pierderi la calcinare. Obținerea unei bauxite cu cel mult 4,5% SiO_2 este un succes, deoarece poate fi prelucrată prin procedeul Bayer. Sînt cunoscute încercările costisitoare făcute de societatea « Nitrogen » înainte de război de a folosi bauxita nepreparată, cu procent mare de SiO_2, aplicînd procedeul Séailles, cu trecere mai întîi prin faza de ciment aluminos (aluminatul de calciu).

Uzina de alumină — Oradea

Pentru obținerea aluminei — prima etapă din fabricarea aluminiului — a fost adoptat, pe baza cercetărilor efectuate asupra bauxitelor noastre, procedeul clasic Bayer.

La amplasarea uzinei de alumină s-a ținut seamă de două condiții, și anume:

a) evitarea transportului lung al bauxitelor;

b) existența unui disponibil de abur, avînd în vedere caracterul de consumator important de abur al acestui procedeu.

În aceste condiții amplasamentul Oradea era cel mai indicat, în acest oraș fiind hotărîtă construirea unei termocentrale, care poate furniza cu ușurință aburul necesar.

Procedeul tehnologic a fost elaborat prin studii efectuate asupra bauxitelor romînești de către Institutul de cercetări VAMI din Leningrad.

Bauxita spălată descărcată din vagoane trece într-un depozit de omogenizare capabil să asigure o constanță în compoziția materiei prime pe timp de două săptămîni. De aici este transportată împreună cu adaosul de var necesar în mai multe mori cu bile care lucrează în serie cu clasoare speciale și hidrocicloane. Ca mediu de suspensie este folosită soluția de sodă caustică.

Pulpa obținută de la măcinare este supusă leșierii la 244°C și 33 atm presiune, în baterii de autoclave cu încălzire directă cu abur, funcționînd continuu.

Separarea soluției de aluminat de partea insolubilă — nămolul roșu — se realizează în îngroșătoare și spălătoare de dimensiuni mari. Nămolul roșu rezidual este pompat hidraulic la cîmpul de nămol, de unde se reîntoarce apa decantată.

Pentru pomparea nămolului se folosește apă proaspătă, iar apa reîntoarsă de la cîmpul de nămol este folosită ca apă tehnologică. În acest mod se face o epuizare avansată a nămolului și totodată se realizează o dedurizare a apei pe seama alcalinității reziduale din nămol.

Clarificarea leșiilor de aluminat se realizează prin filtre Kelly. Des-

compunerea aluminatului de sodiu se face într-o baterie de decompozoare prevăzute cu aerolift, avînd funcționare continuă. După descompunere, pulpa obținută se separă cu ajutorul hidrocicloanelor în hidrat producție și hidrat care va servi ca amorsă la descompunere.

Separarea hidratului de leșia-mamă se face prin îngroșare în decantoare și filtrare pe filtre rotative. Hidratul obținut se calcinează în cuptor rotativ de aproximativ 75 m lungime. Alumina după răcire într-un răcitor tubular este transportată pneumatic în silozuri de depozitare, sau parțial ambalată în saci.

Leșia-mamă rămasă de la decantarea hidratului se concentrează în baterii de evaporatoare cu cîte patru corpuri. După concentrare și caustificare cu lapte de var, soluția de sodă obținută se reutilizează la măcinarea bauxitei.

Schema tehnologică adoptată urmărește realizarea unui bilanț caloric cît mai bun, folosind la maximum căldura reziduală a diferitelor soluții și condensate și totodată are în vedere reducerea la minimum a consumului de sodă.

La realizarea instalațiilor s-a urmărit o grupare cît mai compactă a acestora și așezarea lor în ordinea fluxului tehnologic.

Majoritatea fazelor tehnologice se realizează în așa-numitul « bloc al prelucrării umede », format din două clădiri între care se află instalate diferitele decantoare, îngroșătoare și spălătoare în aer liber. Grupul decompozoarelor face la unul dintre fronturi legătura între cele două clădiri. Paralel cu blocul prelucrării umede sînt așezate depozitul de hidrat și cuptorul de calcinare.

Platforma uzinală este împărțită în trei zone, și anume: zona cea mai mare, formată din halele și instalațiile de fabricație, o zonă a depozitelor și o zonă a deservirilor comune. Această împărțire și adoptarea soluției monobloc au făcut ca indicii de plan general să fie foarte ridicați. Întreaga suprafață este folosită la un grad de utilizare de 58%, iar clădirile ocupă peste 30% din aceasta. Din totalul instalațiilor industriale circa 20% sînt așezate în afara clădirilor.

O caracteristică principală a instalației o reprezintă mecanizarea totală a întregului proces tehnologic și automatizarea lui avansată. Conducerea fabricației se face de la panouri de control și comandă așezate în secții, iar parametrii principali ai întregii fabricații sînt urmăriți și de la postul dispecerului pe uzină, unde sînt indicați de aparatele panoului central. Dispecerul are posibilitatea să dea comenzi secțiilor de fabricație direct de la postul său.

Proiectarea uzinei a fost realizată de IPRAN în colaborare cu institutul VAMI din Leningrad, iar utilajele au fost realizate în majoritate în țară.

Uzina de alumină de la Oradea, care va intra în funcțiune în cursul acestui an, realizată la nivel tehnic înalt, va lucra cu următoarele consumuri pe tona de alumină:

consum de NaOH, t/t	59,5 kg/t;
consum de abur, t/t	3,6 t/t;
manoperă directă, h/t	3,4 h/t.

Uzina de aluminiu — Slatina

Cea de-a doua etapă din fabricarea aluminiului, electroliza aluminei, se va realiza în uzina care se construiește la Slatina. Amplasarea în acest oraș a fost determinată de faptul că Slatina devine un nod energetic important, alimentat de termocentrala Craiova, hidrocentrala de pe Argeș și poate în viitor hidrocentralele de pe Dunăre.

Uzina de aluminiu cuprinde: electroliza aluminiului, fabrica de anozi, turnătoria de aluminiu și instalația de recuperare a fluorului. Ansamblul uzinei a fost astfel conceput încît să permită extinderea în viitor la o capacitate mărită de 2—3 ori.

Electroliza este formată din două hale dotate fiecare cu cuve de 63 000 A echipate cu anozi precopți. În fiecare hală cuvele sînt așezate pe două rînduri și formează o serie electrică.

Pentru deservirea cuvelor, fiecare hală este dotată cu poduri rulante de construcție specială, cu ajutorul cărora se realizează schimbarea anozilor, spargerea crustei și alimentarea cuvelor cu alumină, recoltarea și cîntărirea aluminiului produs și ridicarea cadrului anodic, deci este mecanizată total.

Pentru alimentarea cu energie electrică, alături de uzina de aluminiu se construiește o stație de transformare de 220/30 kV. De la această stație curentul va alimenta transformatoare de 30/0,8 kV, iar redresarea în curent continuu se va face în redresoare cu siliciu pe tensiunea de 800 V.

Redresoarele vor alimenta instalația de electroliză, menținînd pe cuve în mod automat curentul constant, la valoarea dorită, fiind dotate cu traductoare și comutatoare pentru autoreglare.

Ventilația halelor de electroliză se face printr-un sistem special. O parte din aer intră în mod natural prin jaluzelele cu care sînt prevăzuți pereții halei la partea inferioară pe o înălțime de 2 m. O altă parte este introdusă cu ventilatoare prin canale subterane care comunică cu hala prin grătare așezate în pardoseală. La realizarea celor 18—22 schimburi de aer pe oră contribuie și ventilatoarele așezate în podul tehnologic care aspiră din fiecare hală peste 5 mil. m³ aer/h, îl trec prin spălătoare orizontale în care este reținut fluorul, și apoi îl refulează în atmosferă. Astfel va fi împiedicată poluarea cu fluor a atmosferei din jurul uzinei.

În spălătoare fluorul va fi reținut prin spălare cu soluții alcaline de carbonat de sodiu; soluția rezultată conținînd N.F va fi adusă spre prelucrare într-o instalație unde se va face recuperarea fluorului sub formă de criolită. Ca urmare a acestei instalații uzina de aluminiu va consuma doar fluorură de aluminiu și va fi un producător de criolită.

Cuvele de electroliză vor utiliza anozi precopți. Pentru fabricarea acestora, uzina de la Slatina va fi dotată cu o fabrică de anozi compusă din depozitul de cocs calcinat și smoală, instalația de fabricare a pastei, presa de anozi cruzi și cuptorul pentru coacerea anozilor.

Instalația de fabricare a pastei va fi dotată cu uscător pentru cocs, concasoare și mori pentru mărunțirea cocsului și a smoalei, site și silozuri prevăzute cu dozatoare auto-

mate, apoi amestecătoare și malaxoare continue. Întreaga instalație va fi automatizată, capsulată și pusă sub depresiune, aerul rezultat din aspirare fiind purificat de praf în filtre speciale.

Pasta anodică va fi transformată în anozi cruzi cu ajutorul unei prese de 2 500 t forță cu funcționare automată.

Pentru coacere este prevăzut un cuptor cu camere, cu focărire indirectă, dotat cu un pod rulant. Anozii vor fi introduși în camerele cuptorului unde, împachetați în antracit, se vor coace la 1 200—1 300°C.

În ansamblul fabricii de anozi mai sînt prevăzute: depozitul de anozi cruzi, depozitul de anozi copți și instalația de asamblare a anozilor cu tijele anodice. În tot acest complex manipularea anozilor se va face mecanizat cu ajutorul transportoarelor cu role.

În atelierele de asamblare a anozilor va fi realizat un circuit de monorai, care va transporta tijele anodice venite de la electroliză la curățarea resturilor de anozi de pe ele, apoi la detașarea restului de fontă, demontarea și curățarea părților inferioare ale tijelor, remontarea lor și, în sfîrșit, le va aduce la anozii pregătiți în acest scop, unde se va face solidarizarea lor cu aceștia prin turnare cu fontă. După ce anozii vor fi astfel asamblați cu tijele anodice, vor trece prin dreptul unui cuptor unde, prin stropire cu aluminiu topit, vor fi îmbrăcați pe suprafața laterală cu un strat de aluminiu care îi va proteja de oxidare în cuva de electroliză.

Aluminiul rezultat din electroliză, în stare topită, va fi transportat la turnătorie pentru a fi turnat în produse semifabricate.

Turnătoria uzinei va produce atît lingouri de aluminiu, bare și plăci groase, cît și sîrmă de 9—12 mm diametru. Aceste sortimente vor putea fi realizate fie din metal curat, fie din aliaje de aluminiu care se vor putea obține chiar în cadrul turnătoriei, care va fi dotată în acest scop cu un cuptor de inducție pentru pregătirea prealiajelor.

Lingourile se vor obține prin turnare pe mașini-bandă automate, dotate și cu stivuitor pentru lingouri. Barele și plăcile vor fi realizate pe mașinile de turnare verticale semicontinue, iar sîrma va fi turnată pe mașini continue tip Properzi. Turnătoria va fi prevăzută și cu cuptoare pentru recoacerea barelor și sîrmei.

Tabela 1

INDICATORI TEHNICO-ECONOMICI COMPARATIVI

Indicatorul	Slatina R.P.R.	Nóguères* Franța*	Volgograd* U.R.S.S.	Shawina* R.P.P.	St. Jean de Maurienne* Franța
Tipul de anozi	precopți	continui	continui	continui	precopți
Intensitatea de curent a cuvelor, A	63 000	100 000	127 000	48 000	80 000
Consumul pe tonă de:					
— energie (curent continuu), kWh	14 000	15 862	16 640	16 448	14 650
— alumină, kg	1 890	1 890	1 938	1 910	1 890
— produse fluorurate (fluor net), kg	30	48	61	46,1	27
— anozi, kg	440	532	550	537,3	427

* Realizări obținute în anul 1962.

Produsele obținute la turnătorie sînt depozitate în depozitul de produse finite din interiorul turnătoriei, de unde se va face expedierea cu vagoanele la consumatori.

Platforma uzinală a fost astfel rezolvată încît să grupeze fabricațiile de același fel, să evite încrucișarea fluxurilor de materiale și totodată încrucișarea drumurilor și a căilor ferate. A fost creată o zonă de deservire în care s-a realizat atelierul de întreținere al uzinei, alături de magazia de materiale.

În zona depozitelor s-au prevăzut silozurile pentru depozitarea aluminei, în care vagoanele cu alumină se vor descărca pneumatic.

În realizarea construcțiilor uzinei s-a folosit betonul armat prefabricat, în proporție de peste 35%. Metalul a fost folosit acolo unde condițiile tehnologice au impus folosirea lui, și anume atît în fermele halelor de electroliză, turnătorie și cuptorul de coacere cît și în construcția turnului care adăpostește fabricarea pastei anodice. La depozite și hale cu deschideri de 18 m s-au adoptat fermele precomprimate.

Avînd în vedere faptul că atmosfera electrolizelor de aluminiu atacă sticla, pentru ferestre la halele de electroliză și la turnul de pastă anodică s-a adoptat poliesterul armat, care va contribui la realizarea unui ansamblu arhitectonic deosebit.

O problemă deosebită a prezentat-o protecția împotriva electrocoroziunii a fundațiilor și, mai ales, a diverselor conducte așezate în vecinătatea halelor de electroliză. Pentru realizarea ei s-au adoptat măsuri speciale pentru drenarea curenților vagabonzi și pentru întreruperea continuității electrice a conductelor îngropate în sol.

Realizarea uzinei de aluminiu se face pe baza documentației tehnice furnizate de firma Péchiney (Franța) și a proiectelor elaborate de IPRAN. Utilajele speciale sînt furnizate de firmele străine Fivès Lille Cail, Gautschi, Siemens, Buss, ECL, Continuas-Properzi și altele, specializate în construirea echipamentelor pentru dotarea uzinelor de aluminiu. O mare parte însă dintre utilaje, între care și cuvele de electroliză, se realizează de uzinele din țară, Progresul—Brăila, Independența—Sibiu, UMUC—București, Unio Satu-Mare etc.

În comparație cu alte uzine de aluminiu, uzina din Slatina va realiza indicatorii tehnico-economici superiori prezentați în tabela 1.

După cum reiese din aceste date, rezultatele care se vor obține la uzina de la Slatina vor fi la nivelul tehnicii celei mai avansate în domeniul fabricării aluminiului. Acest lucru îl confirmă și faptul că uzina de la Slatina va fi dotată cu cele mai moderne utilaje pe care le realizează furnizorii specializați ai echipamentelor pentru fabricile de aluminiu.

Ansamblul celor două uzine, cea de alumină de la Oradea și cea de aluminiu de la Slatina, constituie baza unei industrii moderne de aluminiu în țara noastră, și intrarea lor în producție va întări industria noastră și va contribui la dezvoltarea economiei noastre socialiste.

NOUA UZINĂ PENTRU METALURGIA CUPRULUI

Directivele Congresului al III-lea al Partidului Muncitoresc Romîn prevăd pînă în anul 1965 o creştere a producţiei de metale neferoase de la 2,4 la 4 ori şi dezvoltarea capacităţilor de producţie a uzinelor de metalurgie neferoasă pe baza unor tehnologii moderne, astfel încît să se asigure o creştere a randamentelor de extracţie a metalelor cu 3—5,5%.

În faţa acestor sarcini, Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei a prevăzut în programul său şi construirea unei noi uzine pentru metalurgia cuprului, cu o capacitate de 40 000 t cupru electrolitic/an, cu o primă etapă de punere în funcţiune la jumătatea capacităţii stabilite.

Amplasarea acestei noi unităţi, direct influenţată de apropierea de sursele principale de materie primă şi de existenţa în regiune a forţelor de muncă calificate şi cu experienţă în domeniul metalurgiei neferoase, s-a făcut la Baia-Mare, realizîndu-se un nou sector de producţie în cadrul combinatului chimico-metalurgic existent.

În ceea ce priveşte tehnologia de prelucrare, natura materiei prime pusă la dispoziţie de către sectorul minier a impus o atentă analiză tehnico-economică, în vederea alegerii acelei tehnologii care să ducă atît la randamente de extracţie ridicate, cît şi la creşterea productivităţii muncii, prin posibilitatea adoptării pe scară largă a mecanizării şi automatizării.

Dacă concentratele cuprifere disponibile au un conţinut de 18—20% Cu şi 30—34% S şi permit o prelucrare după oricare dintre liniile tehnologice clasice, existenţa unor importante cantităţi de pirite aurifere cu circa 46% S obligă alegerea unei tehnologii de topire care să permită, pe lîngă un randament de extracţie ridicat pentru metale, o valorificare cît mai completă a sulfului.

Ansamblul materiei prime pentru cupru, concentratele cuprifere împreună cu piritele aurifere constituie un amestec în care conţinutul de cupru ajunge la 12—13%, iar cel de sulf creşte la 36—38%.

Prelucrarea acestei materii prime după tehnologia clasică — prăjire urmată de topire în cuptor cu flacără — duce inevitabil la necesitatea unui număr mare de agregate, la suprafeţe clădite mari, la dificultăţi în transportul materialului prăjit de la secţia de prăjire la cea de topire şi la pierderea sau recuperarea greoaie a sulfului de la topire.

Analizînd amestecul de concentrate din punctul de vedere al căldurii de reacţie, se constată că aceasta prezintă valori de 850 Mcal/t, permiţînd astfel realizarea unei topiri în condiţii de autotermicitate la o preîncălzire a aerului tehnologic la 500°C. Acest fapt a permis adoptarea tehnologiei de topire în suspensie elaborată de firma Outokumpu — Finlanda, fazele de prăjire şi topire realizîndu-se în acelaşi utilaj. În acest fel, la Combinatul chimico-metalurgic — Baia-Mare se construieşte a treia instalaţie din lume pentru topirea în suspensie a concentratelor cuprifere, primele două fiind în funcţiune la Havjavalta — Finlanda şi Ashio — Japonia.

Proiectele pentru noua uzină de cupru s-au elaborat la IPRAN. Pentru proiectarea instalaţiei de topire în suspensie s-a folosit documentaţia tehnică obţinută de la firma Outokumpu — Finlanda.

Platforma noii uzine de cupru constituie extinderea în spre sud a platformei uzinale existente a Combinatului chimico-metalurgic — Baia-Mare. Ea a fost împărţită în două zone, şi anume: o zonă de depozite, în prelungirea căreia în următorii ani vor fi grupate depozitele de deservire comună existente pe platforma veche, şi zona de producţie, care cuprinde secţiile de prelucrare metalurgică şi fabrica de acid sulfuric.

În afară de acestea, platforma nouă cuprinde gospodăria de apă recirculată, staţia de neutralizare şi staţia de conexiuni electrice, rezolvate pentru noile secţii independent de cele existente. Celelalte obiecte anexe-auxiliare şi de deserviri comune existente pe platforma veche au fost reproiectate pentru a satisface necesarul ambelor platforme uzinale. Astfel, a fost mărită capacitatea centralei termice, a atelierelor de întreţinere şi reparaţii, a laboratorului central, a cantinei şi a pavilionului administrativ. Combinatul a fost dotat cu o nouă staţie de epurare a apelor şi o spălătorie de echipament de protecţie, amplasate pe vechea platformă uzinală.

Reţeaua de drumuri a noii platforme a fost astfel concepută încît să permită accesul la instalaţii atît separat, de la sistemul rutier al oraşului, cît şi prin vechea platformă uzinală.

Circulaţia feroviară se face printr-un nou racord la sistemul feroviar existent, care în viitorii ani va permite o resistematizare a liniilor de cale ferată existente pe platforma veche, oferind în acelaşi timp şi posibilitatea deservirii unei suprafeţe care constituie extinderea spre sud a platformei noi, în vederea amplasării în viitor a altor instalaţii.

Urmărind fluxul de prelucrare a concentratelor, platforma noii uzine pentru metalurgia cuprului cuprinde următoarele obiecte productive:

— Secţia pregătirea şarjei, cu:
depozitul de materie primă;
instalaţia de uscare a concentratelor;
instalaţia de dozare şi amestec.

— Secția pirometalurgică, cu:
instalația de topire în suspensie;
instalația de convertizare;
instalația de rafinare termică.
— Secția de rafinare electrolitică, cu instalația de prelucrare a nămolurilor anodice.
— Secția de acid sulfuric.

Depozitul de materie primă este o construcție închisă, cu o capacitate de 2 zile stoc mediu, fiind realizat astfel încît să asigure descărcarea materiei prime din vagoane autodescărcătoare și vagoane simple, din conteinere și autobasculante. Manevrarea materiei prime în interiorul depozitului se face cu un pod special cu graifăr, iar transportul se realizează printr-un sistem de buncăre-pîlnii și benzi extractoare și de transport. Uscarea concentratelor pînă la o umiditate de aproximativ 6% se face într-un uscător rotativ dimensionat după capacitățile necesare. Un al doilea sistem de benzi readuce materialele uscate în depozit sau la stația de amestec. Stația de amestec și dozare este constituită din 10 silozuri pentru diferitele silozări de materiale, asigurînd rezerva de material uscat pentru 24 ore de funcționare a instalației metalurgice. Materialul dozat pe benzi extractoare-dozatoare se trimite pe benzi magistrale la instalația de topire în suspensie. Pentru cuarțul de convertizor s-a prevăzut un circuit separat, care asigură și rezerva în caz de avarie pe traseul transportului de șarjă.

În instalația de topire în suspensie se realizează trei faze ale procesului tehnologic: uscarea finală a șarjei cuproase, topirea propriu-zisă și decantarea zgurelor.

Procedeul de topire în suspensie se bazează pe injectarea șarjei cu ajutorul aerului într-un spațiu de reacție încălzit, realizîndu-se condițiile ce permit:
— utilizarea la maximum a suprafețelor mari de reacție a particulelor fine de concentrat, deci atingerea unor viteze mari, practic instantanee, a proceselor chimice (oxidare, zgurificare);
— valorificarea căldurii de reacție pentru realizarea proceselor fizice (topire) cu un aport redus de agent termic din exterior;
— reducerea la minimum a excesului de agent de oxidare (aer) necesar procesului.

În aceste condiții, fazele de prăjire și topire se realizează concomitent, obținîndu-se gaze cu 14—15% SO_2 și mate cu 55—60% Cu. Gradul de valorificare a sulfului atinge valori de 78—80%.

Alimentarea șarjei în arzătorul de concentrate impune uscarea totală a acesteia, ceea ce se realizează într-un uscător rotativ cu șicane de construcție specială. Descărcarea șarjei se realizează printr-un dispozitiv etanș într-un sistem de transport pneumatic vertical special cu o înălțime de 35 m, care trimite materialul într-un buncăr-tampon.

Cuptorul de topire în suspensie este constituit dintr-un cuptor cu vatră cu suprafață mare prevăzut cu un turn de reacție pe care se află montat arzătorul de concentrate și un turn pentru evacuarea gazelor, ambele cu înălțimi suficiente de circa 8—9 m, cu diametre adecvate capacității de prelucrare. Temperatura ridicată a gazelor la ieșirea lor din cuptor permite recuperarea a circa 8 t/h abur la parametrii energetici și preîncălzirea aerului tehnologic la circa 500°C. Gazele desprăfuite electric constituie sursa principală de SO_2 (conținut 11—12%) pentru instalația de acid sulfuric.

Pentru decantarea suplimentară a zgurelor în vederea reducerii conținutului de cupru al acestora, este prevăzut un cuptor cu flacără cu o suprafață de 60 m².

O atenție deosebită a fost acordată automatizării procesului de topire, care condiționează buna desfășurare a procesului de topire în suspensie. În acest sens, instalația a fost dotată cu un panou central de comandă atît a procesului de uscare finală, cît și a celui de topire în suspensie.

Realizarea instalației de topire în suspensie permite, față de procedeul clasic de prăjire și topire, o reducere a consumului de combustibil de 62,5%, energie electrică de 15% și manoperă de 20%.

Instalația de convertizare este prevăzută cu convertizoare orizontale alimentate cu mată lichidă. Pentru prima oară se realizează la noi în țară valorificarea gazelor de convertizare la fabricarea acidului sulfuric, recuperîndu-se în acest fel circa 28 000 t H_2SO_4/an.

Rafinarea termică a cuprului de convertizor se realizează în două cuptoare statice, iar turnarea în anozi cu mașini carusel automatizate. Cuptoarele sînt prevăzute cu agregate de recuperarea și preîncălzirea aerului.

Transportnl produselor fluide între topire, convertizare și rafinare termică este realizat cu poduri rulante puternice și cu deschidere mare. În aceeași deschidere sînt așezate, de asemenea, dispozitivul pentru încărcarea cuptoarelor de rafinare cu lingouri de cupru-convertizor aduse de la alte uzine, monoraiul pentru bușteni, sistemul de desbatere a scoarțelor de pe oale.

Alimentarea cu aer a instalațiilor de convertizare și rafinare termică este realizată de la o stație de compresoare amplasată în imediata apropiere.

Grupul instalațiilor pirometalurgice este prevăzut cu un laborator de analize rapide, atelier de secție pentru reparații mici și un grup tehnico-sanitar.

Instalația de electroliză este dotată cu celule din beton protejate cu plumb, cu 31 de anozi și 32 de catozi, realizîndu-se o densitate de curent de 200 A/m².

Legătura electrică este realizată în sistem multiplu cu electrozii în paralel și celulele în serie. Alimentarea cu curent continuu se face de la redresoare cu siliciu ($I = 10\,000$ A, $U = 190$ V) care asigură un randament de transformare-redresare de 96%. Circulația electrolitului se realizează prin trei circuite, două pentru celulele productive și unul pentru foile catodice.

Conductele pentru circulația electrolitului sînt realizate din PCV, la fel ca și armăturile și ventilele, economisindu-se astfel 130 t plumb.

Menținerea electrolitului la compoziția corespunzătoare cuprului se obține în celule cu anozi insolubili, prin scoaterea periodică din circuit a unei cantități de electrolit, trecut la fabricarea sulfatului de cupru.

Manevrarea și transportul în secție al electrozilor se fac cu poduri rulante, iar între secție și instalația de prerafinare, respectiv stația de expediere a cuprului, cu electrostivuitoare și platforme mobile tractate. Instalația este dotată cu o cameră de comandă centrală, laborator de analize rapide și atelier de secție.

În prima etapă hala de electroliză a fost dotată cu utilaje pentru jumătate din capacitatea proiectată. Punerea în funcțiune a acestei instalații s-a făcut în cursul semestrului II al anului 1963.

Instalația de acid sulfuric valorifică gazele sulfuroase provenite din instalațiile pirometalurgice. S-au adoptat două linii-tip cu o capacitate nominală de 100 000 t/an, reprezentînd capacitatea la vîrfurile de debitare a gazelor, de la două surse, dintre care una constantă ca debit și concentrație în SO_2 (topirea) și a doua variabilă în ceea ce privește conținutul și periodică ca debitare (convertizarea). Această situație a impus un sistem complex de automatizare a funcționării suflantelor de gaze sulfuroase, corelat cu funcționarea utilajelor din secțiile ce furnizează gazele. Datorită conținutului ridicat de metale însoțitoare și de dispersie din concentrate, care se antrenează în gaze, linia-tip a fost modificată prin introducerea unei a doua trepte de spălare.

Instalația este dotată cu un depozit pentru 10 zile producție-marfă și o stație pentru spălarea nămolurilor colectate în vederea prelucrării lor ulterioare.

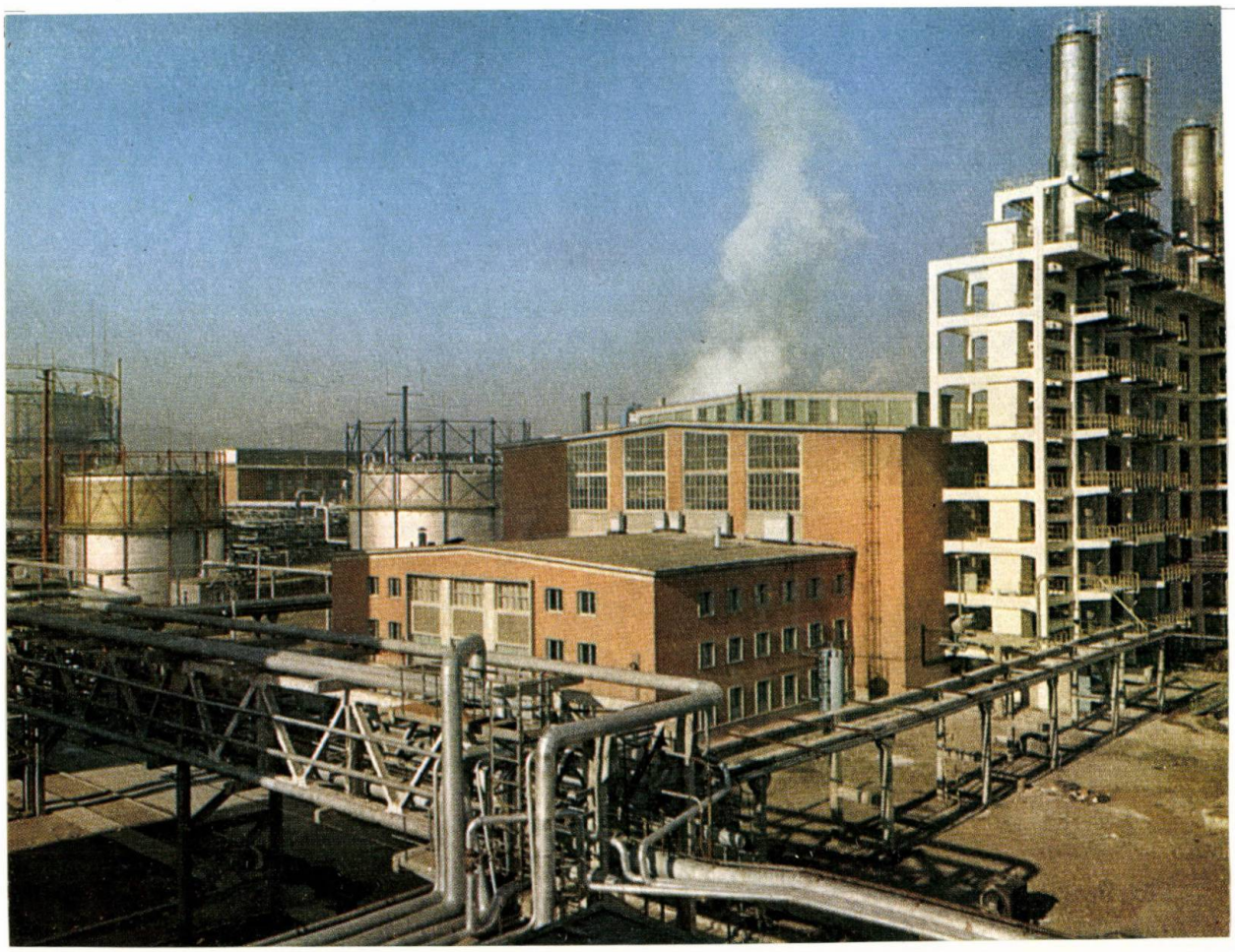
Ținînd seamă de așezarea topografică a noii uzine de cupru — apropierea de confluența a două rîuri și apropierea de oraș — s-a acordat o atenție deosebită problemei nocivităților degajate pe platforma nouă uzinală. În acest scop s-au construit două coșuri, unul de 80 m și altul de 100 m înălțime, care să asigure o dispersie avansată a noxelor provenite de la cuptoarele metalurgice și instalațiile de acid sulfuric. În același timp se prevede plantarea unei zone verzi cu trei perdele de protecție, între platforma uzinală și oraș, pe o întindere de 1 000 m.

Construcțiile de pe platforma uzinei noi sînt realizate în parte din beton armat, cu ferme metalice protejate cu vopsele pe bază de copolimeri și, în parte, acolo unde o cereau condițiile specifice (degajări de SO_2, înălțime mare la calea de rulare), cu schelet metalic.

Utilajele pentru noua uzină de cupru sînt realizate în cea mai mare parte de uzinele metalurgice din țară, ca: Uzina de pompe de apă și mașini agricole «București», Vulcan, Grivița Roșie, Vasile Roaită, Bocșa Română, Reșița, Unio, IMUM, Independența etc., unele dintre ele fiind fabricate pentru prima oară. Protecțiile antiacide au fost realizate de I. S. Anticoroziv.

Realizarea acestui nou obiectiv industrial la nivelul tehnicii mondiale va permite obținerea în condiții de maximă economicitate a cuprului electrolitic necesar industriei noastre electrotehnice și constructoare de mașini în continuă creștere.

Instalația de fabricare a izopropilbenzenului — Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești.



Fabricarea policlorurii de vinil la Combinatul chimic—Borzești

S. Costache

În cadrul Combinatului chimic — Borzești a fost pusă în funcțiune în anul 1963 prima linie de fabricare a policlorurii de vinil.

În cursul acestui an va intra în producție și a doua linie de fabricație însumînd o capacitate de 36 000 t policlorură de vinil/an.

Complexul pus în funcțiune cuprinde: instalația de fabricare a acetilenei din gaz metan și propan instalația de fabricare a acidului clorhidric gazos-uscat, instalația de sinteză și polimerizare a clorurii de vinil.

Această fabricație prezintă o deosebită importanță economică, realizînd o valorificare superioară a resurselor de gaze și sare industrială din țara noastră.

Fabricarea acidului clorhidric

Fabricarea acidului clorhidric se efectuează în sobe metalice cu o productivitate de 12 t/zi HCl 100% și presiunea pînă la 1,8—1,9 ata. Uscarea acidului se face prin frig.

Fabricarea acetilenei

Pînă în anul 1940, singurul procedeu tehnic pentru producerea acetilenei era cel bazat pe reacția carbidului cu apa. După al doilea război mondial au fost puse la punct o serie de procedee de fabricare a acetilenei pe cale petrochimică din hidrocarburi. Fabricarea acetilenei în cantități mari și la un preț de cost cît mai scăzut constituie un pas important pentru dezvoltarea industriei chimice organice de sinteză, în special a industriei de materiale plastice, cum sînt policlorura de vinil, acetatul de polivinil etc. Deoarece acetilena fabricată pe cale petrochimică este mai ieftină decît cea fabricată din carbid, în țările cu tehnică avansată procedeul petrochimic se dezvoltă într-un ritm mult mai mare decît procedeul din carbid. În tabela 1 se indică producția acetilenei în ultimii ani în S.U.A.

În țara noastră, pînă în anul 1958 acetilena se fabrica numai din carbid. Avînd resurse bogate de gaze naturale, în urma cercetărilor efectuate la Filiala Academiei R.P.R. — Cluj și ICECHIM s-a construit la Uzinele chimice—Rîșnov o stație-pilot pentru fabricarea acetilenei din metan prin procedeul electrocracării.

Pe baza experienței dobîndite, s-a proiectat de IPROCHIM și pus în funcțiune la Combinatul chimic — Borzești instalația industrială de fabricare a acetilenei din gaz metan și hidrocarburi din gazele de rafinărie. Instalația are o capacitate de 18 500 t acetilenă/an.

Formarea acetilenei din hidrocarburi are loc conform următoarelor reacții:

$2\ CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + 3\ H_2 - 90{,}0$ kcal;

$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_2 + 2\ H_2 - 74{,}4$ kcal;

$2/3\ C_3H_8 \rightarrow C_2H_2 + 5/3\ H_2 - 70{,}9$ kcal;

$1/2\ C_4H_{10} \rightarrow C_2H_2 + 3/2\ H_2 - 69{,}3$ kcal.

Reacția de formare este termică, datorită intervenției căldurii și decurge prin intermediul radicalilor liberi care se formează la temperaturi ridicate prin disocierea hidrocarburilor.

Pentru metan, reacția începe la circa 1 000°C, iar din punct de vedere termodinamic, la 1 600°C există posibilitatea ca metanul să se transforme practic total în acetilenă.

Reacțiile de formare a acetilenei sînt însoțite de o serie de reacții secundare:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 - 17{,}9 \text{ kcal} \quad a)$$

o reacție de descompunere termică, care începe pe la 600°C, iar la 1 000°C este aproape completă:

$$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2 + 51{,}4 \text{ kcal} \quad b)$$

o reacție exotermă care avînd energia liberă negativă poate să decurgă în sensul arătat chiar la temperatura normală, dar datorită inerției legăturilor C—C începe la o temperatură de circa 500°C:

$3\ CH_4 \rightarrow CH_3-C\equiv CH + 4\ H_2$: $\quad c)$

$4\ CH_4 \rightarrow CH_2=CH-C\equiv CH + 6\ H_2$; $\quad d)$

$4\ CH_4 \rightarrow CH\equiv C-C\equiv CH + 7\ H_2$ etc. $\quad e)$

Ținînd seama de faptul că reacția secundară *(a)* este mai puțin

Tabela 1

Anul	1958	1960	1963 (estimat)
Din carbid	400 000 t/an	425 000 t/an	450 000 t/an
Petrochimic	115 000 t/an	195 000 t/an	350 000 t/an
Total	515 000 t/an	620 000 t/an	800 000 t/an

endotermă decît reacția de formare a acetilenei și că reacția *(b)* este exotermă, din punct de vedere termodinamic, ar trebui să se obțină în final numai carbon și hidrogen. Faptul că se obține totuși acetilenă se datorește cineticii diferite a diverselor reacții care au loc concomitent. Reacțiile de formare a acetilenei au loc într-un timp mult mai scurt decît reacțiile secundare, de descompunere în elemente.

În practică, hidrocarbura este supusă un timp foarte scurt la o temperatură de circa 1 400—1 600°C, iar gazele rezultate sînt răcite brusc, după ieșirea din zona fierbinte se realizează o înghețare a reacției. În aceste condiții reacțiile de formare a acetilenei au prioritate, fără însă ca reacțiile secundare din care rezultă negru de fum și alte produse să poată fi complet evitate.

La procedeul cu arc electric, încălzirea rapidă a gazelor la temperatura optimă de reacție se realizează prin utilizarea arcului electric, care se descarcă în gazele supuse reacției. Răcirea bruscă a gazelor rezultate din reacție pînă la o temperatură la care să înceteze toate reacțiile se realizează prin stropire directă de apă în gaze, imediat la ieșirea lor din reactor. Practic, rezultate optime se obțin la un timp de contact de 1/1 000 s.

Arcul electric are o grosime de numai cîțiva milimetri, nucleul lui central avînd o temperatură de circa 18 000°K. Reacția endotermă de formare a acetilenei nu are loc în arcul electric pentru că la temperatura ridicată a acestuia sînt stabili atomii. Acetilena se formează într-o zonă inelară în jurul nucleului arcului electric. Energia electrică a arcului electric se transformă integral în căldură care trebuie să cuprindă:

a) Căldura de reacție necesară formării izoterme a acetilenei la temperatura de reacție.

b) Căldura necesară încălzirii rapide a hidrocarburilor la temperatura de reacție.

c) Pierderile de căldură prin apele de răcire ale electrozilor.

d) Căldura de reacție necesară formării izoterme a produselor secundare, cum sînt: etilena, negrul de fum, acetilenele superioare etc.

Datorită atît reacțiilor secundare de descompunere în elemente — nu se poate lucra în practică la o conversie totală, și o cantitate apreciabilă din materia primă introdusă trece prin reactor netransformată — cît și consumurilor de energie termică arătate (*b*, *c* și *d*) consumul de energie electrică pentru formarea unui kg acetilenă este apreciabil mai mare decît cel teoretic. Astfel, în cazul utilizării gazului metan drept materie primă, energia necesară formării unui kg acetilenă se ridică la 11,5 kWh și scade pe măsura utilizării amestecurilor de metan cu alte hidrocarburi mai grele pînă la circa 8,5 kWh/kg C_2H_2, deoarece la acestea energia de formare a acetilenei este mai mică și căldurile de formare a acetilenei sînt mai coborîte.

Considerînd căldură utilă numai căldura necesară reacției de formare a acetilenei, randamentul energetic este de circa 40% în cazul utilizării gazului metan și crește la 50% în cazul utilizării altor hidrocarburi.

Reactorul în care are loc reacția de formare a acetilenei este un utilaj mic, fiind confecționat în întregime din oțel ordinar. Reactorul se compune dintr-un tambur cilindric, care dă gazelor care intră tangențial mișcarea de rotație necesară centrării arcului electric, și din doi electrozi de fier.

Arcul electric se formează din interiorul electrodului superior pînă la partea de jos a electrodului inferior. Ambii electrozi sînt prevăzuți în exterior cu cămașă de răcire cu apă. Reacția propriu-zisă de formare a acetilenei are loc în electrodul inferior.

Reactorul este alimentat cu curent continuu de înaltă tensiune (7 000—8 000 V) și mare putere (7 000—7 500 kW). El este astfel dimensionat, ca timpul de reacție să fie de aproximativ 1/1 000 s (pentru evitarea reacțiilor secundare), ceea ce are drept urmare o viteză a gazelor de circa 1 000 m/s în tubul de reacție. Transformarea energiei raportată la volumul camerei de reacție este dintre cele mai mari cunoscute în reacțiile chimice, apropiindu-se de transformările de energie aplicate în tehnica rachetelor.

Dispozitive speciale de reglaj permit utilizarea reactorului în condiții diferite de debite, puteri și compoziții de gaze. Prin ele se poate stabili ușor condiția optimă de lucru a reactorului din punctul de vedere al reacției chimice, stabilității arcului electric și coroziunii electrozilor.

Instalația de la Combinatul chimic — Borzești se compune din 6 grupe de reactoare cu cîte un redresor pentru curentul electric.

Gazele de reacție ies din reactor cu o temperatură medie de circa 1 400°C și sînt răcite brusc la circa 200°C prin stropire directă de apă, pentru înghețarea echilibrului și evitarea reacțiilor secundare. Cu toate acestea, gazele de reacție conțin 0,1—0,15 kg negru de fum pentru 1 kg de acetilenă formată, în funcție de materia primă utilizată.

Gazele de reacție cu 13—16% acetilenă trec apoi la instalația de separare a negrului de fum, iar după răcire la instalația de purificare preliminară cu *N*-metil-pirolidonă. În această instalație se reține impuritățile formate din acetilene superioare. Gazele trec apoi la instalația de separare și purificare. Aceasta se realizează prin absorbția selectivă a acetilenei tot în *N*-metil-pirolidonă.

În prima coloană de absorbție se absorb toată acetilena și acetilenele superioare ce au mai rămas în gaze, la vîrful coloanei ieșind hidrogenul, metanul și celelalte hidrocarburi nereacționate, cît și hidrocarburile nesaturate (etilena). Aceste gaze sînt utilizate drept combustibil. În a doua coloană, de detentă și de stripare, se separă în porțiunea mijlocie acetilena concentrată și purificată. Solventul de la această coloană încărcat cu toate acetilenele superioare și o parte din acetilenă

trece în sfîrșit la o a treia coloană cu funcțiuni multiple în care are loc degazarea termică a solventului cît și regenerarea solventului la vid și temperatură ridicată.

În mijlocul acestei coloane se extrag acetilenele superioare, care se trimit la o faclă unde se ard împreună cu acetilenele superioare extrase în instalația de purificare preliminară. Acetilena concentrată se supune apoi unei spălări într-o coloană cu motorină pentru a extrage din ea hidrocarburile cu trei atomi de carbon care nu se reține total în *N*-metil-pirolidonă, cum sînt propadiena, metilacetilena, propilena etc. Apoi acetilena se mai spală pentru a reține urmele de compuși sulfuroși. În final se obține acetilenă cu o puritate de 99,9%.

Cea mai mare parte a secției de acetilenă este montată în aer liber; numai instalația electrică de redresare, sălile de control și comandă, compresoarele și o parte din pompe sînt prevăzute în clădiri închise.

Instalația pentru fabricarea acetilenei prezintă un înalt grad de automatizare, toate comenzile făcîndu-se automat sau la distanță din sala de comandă.

Sinteza clorurii de vinil

Dintre procedeele cunoscute de fabricare a clorurii de vinil, la Combinatul chimic — Borzești se aplică procedeul de hidroclorurare a acetilenei. Sinteza se face în fază gazoasă la temperatura de 180—220°C, în prezența catalizatorului, cărbune activ granulat impregnat cu clorură mercurică.

Reacția de sinteză decurge astfel:

$$CH{\equiv}CH + HCl \rightarrow CH_2{=}CHCl + Q$$

Paralel cu reacția principală au loc și următoarele reacții secundare:

$$CH{\equiv}CH + 2HCl \rightarrow CHCl_2{-}CH_3$$

$$CH{\equiv}CH + 2H_2O \rightarrow CH_3{-}CHO$$

Gazele de reacție sînt uscate după eliminarea acidului clorhidric prin absorbție în apă și neutralizate cu soluția de hidroxid de sodiu.

Rectificarea clorurii de vinil se face la presiune normală și răcire.

Procedeul de fabricare are un caracter continuu. Uscarea acetilenei și a acidului clorhidric se face prin răcire, spre deosebire de procedeele curent utilizate de uscare cu hidroxid de potasiu și acid sulfuric.

O serie de măsuri sînt luate pe traseul gazelor spre a evita pe cît mai mult posibil pericolul eventualelor explozii.

Utilajul-cheie pentru sinteza clorurii de vinil — reactorul — este prevăzut cu 1 060 de țevi. Experimental s-au montat și reactoare cu țevi de 4 m lungime. Ca agent de încălzire-răcire servește uleiul.

Construcția coloanei de absorbție a acidului clorhidric permite obținerea unei soluții avînd concentrația de 28—30% HCl.

Uscarea gazelor de reacție se face cu agenți organici lichizi adecvați, care elimină utilizarea hidroxidului de potasiu solid.

Temperatura de fierbere a clorurii de vinil fiind de —13,9°C, depozitarea ei se face la temperaturi cuprinse între —20 și —25°C.

Polimerizarea clorurii de vinil

Procesul de polimerizare poate fi exprimat prin reacția:

$$n(CH_2{=}CHCl) \rightarrow (-CH_2-CHCl)\,n + Q$$

În funcție de condițiile de polimerizare, polimerul poate fi obținut sub formă de suspensie, emulsie sau bloc.

Instalația de la Combinatul chimic — Borzești este prevăzută pentru producerea policlorurii de vinil prin procedeul de polimerizare în emulsie și suspensie.

Polimerizarea în emulsie a clorurii de vinil are loc în soluție apoasă sub influența inițiatorilor solubili în apă (apă oxigenată, persulfat de potasiu), a unui emulgator și a temperaturii.

Reacția de polimerizare decurge după mecanismul reacțiilor înlănțuite, viteza reacției, reacțiile de transfer și încetare fiind funcție de cantitatea de inițiator, temperatură și de puritatea mediului de reacție.

În funcție de condițiile arătate se obțin polimeri cu diferite greutăți moleculare, cu diferite dispersii ale greutăților moleculare și dispoziții ale grupelor terminale.

Proprietățile polimerului variază, de asemenea, cu calitatea și cantitatea emulgatorului, care determină în special mărimea particulelor de polimer, stabilitatea mecanică a latexului, viteza de reacție și stabilitatea termică proprie a polimerului.

În tehnică se urmărește fabricarea de emulsii cu dispersie grosieră, cu particule de 0,1—1 μ care au o stabilitate mecanică și termică proprie, superioară emulsiilor fin dispersate, cu particule de 0,001—0,1 μ.

În acest scop se adaugă, în afară de emulgatori, agenți de modificare cu grupe hidrofile și cu foarte slabe proprietăți tensioactive, de exemplu alcooli grași C_{16}—C_{18}.

Un rol important în polimerizarea în emulsie îl are *p*H-ul mediului de reacție care influențează viteza de polimerizare, acționînd asupra vitezei de descompunere a inițiatorului, a dispersiei, dimensiunilor particulelor de polimeri și a stabilității termice a polimerului.

Procesul de polimerizare în emulsie adoptat este continuu, efectuîndu-se în autoclave emailate. Temperatura de regim variază în funcție de tipul de polimer fabricat, între 45 și 58°C, iar presiunea între 4,5 și 8 ata.

Nivelul latexului în autoclave se menține constant cu ajutorul aparatelor de măsură și control. Latexul obținut conține 40—50% substanță solidă. După stabilizare se trimite la uscare. Procesul de uscare are loc sub acțiunea aerului cald de 165—170°C în atomizor cu pulverizare pneumatică realizată cu aer comprimat la 3,5 ata.

Amestecul de aer și polimer uscat părăsește atomizorul și intră la filtrele cu saci la circa 70°C. După filtrare aerul este refulat în atmosferă.

Produsul finit este colectat în silozuri de unde se expediază la consumatori în saci sau vrac.

Valoarea K a produsului finit, în funcție de tipul fabricat, este cuprinsă între 55 și 70, iar alcalinitatea între 0,25 și 0,5.

Produsele se întrebuințează pentru fabricarea plastisolilor, organosolilor, perclorvinilului, țevilor, barelor, firelor pentru perii, diferitelor obiecte și piese analoge celor fabricate din cauciuc moale.

Polimerizarea clorurii de vinil în suspensie apoasă de circa 35% se face în prezență de agenți organici și catalizatori convenabil aleși și în absența oxigenului. Reacția decurge la 42—68°C. Procesul de fabricare adoptat este discontinuu și are loc în autoclave din oțel special. Timpii de reacție pentru polimerizare variază între 6 și 22 ore în funcție de temperatura de reacție.

Pentru eliminarea căldurii de reacție, fiecare autoclavă este prevăzută cu un circuit de răcire. Menținerea temperaturii prescrise se obține printr-un sistem de reglare automată.

Reacția de polimerizare se efectuează sub pernă de gaz inert. Aceasta influențează favorabil structura granulelor polimerizate, permite obținerea unor randamente mai mari și reduce formarea coagulatului. Reacția de polimerizare, rețetele de fabricație, agitarea și metoda de lucru permit obținerea de granule compacte, cu o granulație sub 0,1 mm sau granule dry-blend de dimensiuni 0,075 și 0,150 mm. Suspensia de policlorură de vinil obținută se trece la centrifugare, unde partea solidă este separată și spălată cu apa demineralizată.

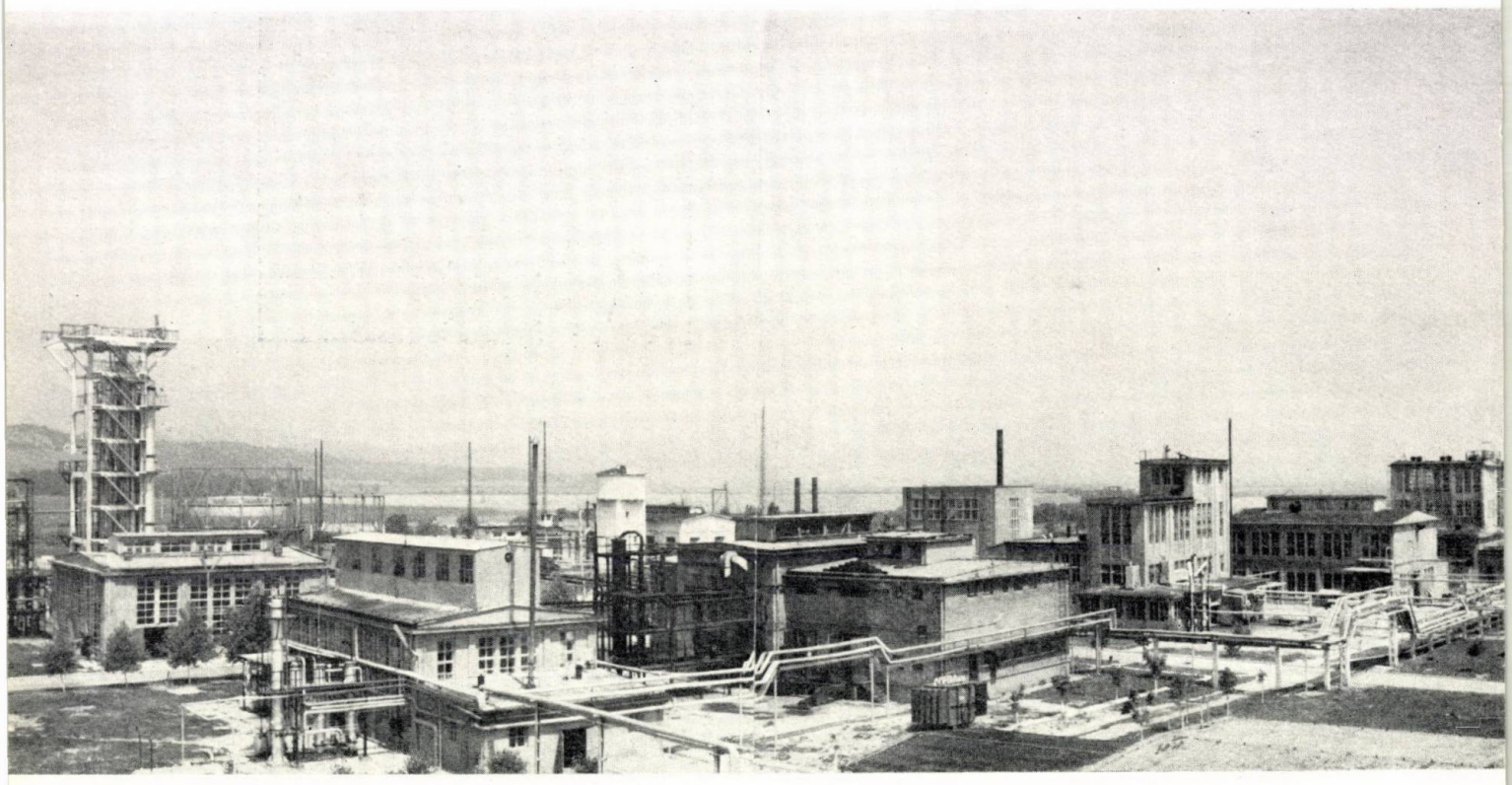
Produsul umed, cu un conținut de circa 25% apă, se trece apoi cu ajutorul dozatoarelor în uscătorul de tip rotativ. Uscarea se face cu aer cald la 130—180°C în echicurent.

Produsul uscat se omogenizează în buncăre speciale prin reciclare pneumatică. Aerul cald care a servit la uscare se trece prin filtre cu curățare automată și apoi este reciclat.

După sitare, pe site cu 500—900 ochiuri/cm², produsul se trimite în buncăre, de unde se expediază în saci sau vrac.

Instalația este prevăzută pentru producerea unor sorturi având valoarea lui K cuprinsă între 56 și 75, cu un conținut de cenușă sub 0,01%, pierderi la uscare sub 0,5%, greutatea în vrac 450—600 g/l, cu temperatura de prelucrare cuprinsă între 155 și 185°C.

Un aspect de la Uzinele chimice — Rîșnov.

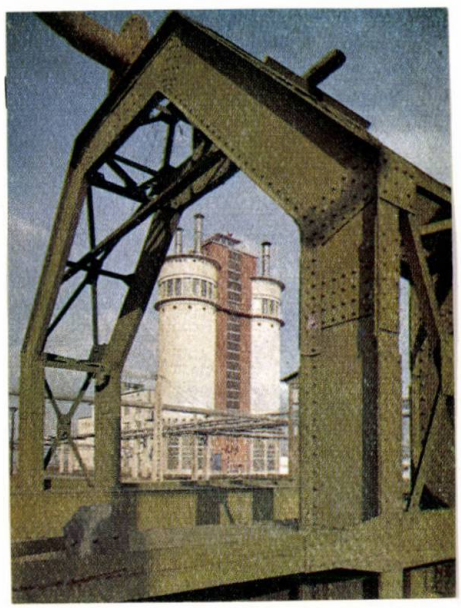


Una dintre principalele sarcini ale industriei chimice este să pună la dispoziția agriculturii îngrășăminte chimice, antidăunători și alte produse cerute de aplicarea agrotehnicii moderne. Practica și știința au dovedit că, paralel cu înzestrarea tehnică, cu mecanizarea lucrărilor, chimizarea deschide calea spre producții agricole mari și constante.

(M. Florescu, Dezvoltarea industriei chimice romînești, Lupta de clasă, nr. 4, 1964).

MAI MULTE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE DE BUNĂ CALITATE PENTRU AGRICULTURĂ

I. Deleanu
Adjunct al ministrului industriei petrolului și chimiei



Dezvoltarea intensivă și multilaterală a agriculturii țării noastre, necesitate arătată în raportul prezentat la plenara Comitetului Central al P.M.R. din 3—5 martie 1949, este în curs de realizare. Acest obiectiv, care duce la mărirea producției agroalimentare, se realizează printr-un complex de măsuri agrotehnice, printre care folosirea îngrășămintelor chimice ocupă un loc principal. Corespunzător acestei directive, a crescut an de an înzestrarea tehnică a agriculturii socialiste, a fost extinsă tot mai mult agrotehnica modernă, s-a dezvoltat continuu producția de îngrășăminte chimice.

Începînd cu prima fabrică de superfosfat construită în Anglia în anul 1843, industria de îngrășăminte chimice s-a dezvoltat în mod continuu și într-un ritm deosebit de accelerat.

Descoperirea și exploatarea zăcămintelor de săruri de potasiu în ultima jumătate a secolului al XIX-lea și crearea industriei de azot la începutul secolului al XX-lea au asigurat agriculturii și celelalte două elemente nutritive — azot și potasiu — necesare fertilizării solului.

În ultimele decenii, ca urmare a necesităților agriculturii, producția de îngrășăminte chimice a înregistrat creșteri deosebite. Analizînd cifrele consemnate de statisticile mondiale se constată că, în decurs de 22 de ani, producția mondială de îngrășăminte chimice a crescut de peste 2,5 ori, cea mai mare creștere înregistrînd-o îngrășămintele chimice cu azot (de peste 3,0 ori).

Preferința pentru îngrășămintele cu azot apare și din raportul dintre elementele nutritive (sau substanța activă, S.A.), care variază, în ultimul timp, în favoarea îngrășămintelor cu azot. Menținînd elementul azot (N) ca unitate, acest raport — dedus din consumul de îngrășăminte chimice — atinge valorile consemnate în tabela 1.

Din cifrele prezentate, care se referă la anii agricoli 1954/1955 și 1959/1960, se constată o diminuare (în valori relative) a consumului de îngrășăminte cu

Tabela 1

RAPORTUL DINTRE CONSUMUL DE ELEMENTE NUTRITIVE *

Continentul,	1954/1955			1959/1960		
	N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
Mondial	1	1,22	1,04	1	1,03	0,91
Europa	1	1,26	1,29	1	1,10	1,13
America de Nord şi Centrală	1	1,20	9,93	1	0,88	0,77
America de Sud	1	1,11	0,65	1	0,79	0,60
Asia	1	0,43	0,45	1	0,57	0,51
Africa	1	0,13	0,34	1	1,01	0,40
Australia	1	20,28	1,28	1	22,30	2,24

* K l e m a, F. Producţia şi consumul mondial de îngrăşăminte, Chemische Rundschau, nr. 15, 1962.

fosfor şi a consumului de îngrăşăminte cu potasiu, atît pe mari regiuni geografice, delimitate pe continente şi ţări, cît şi pe plan mondial. În acest sens se reţine raportul N: P: K pe plan mondial, care se cifrează la 1: 1,22: 1,04 în anul agricol 1954/1955 şi la 1: 1,03: 0,91 în anul agricol 1959/1960.

Folosirea îngrăşămintelor chimice este o problemă tot atît de importantă ca şi producerea lor. Pentru a se asigura sporuri mari de recoltă, respectiv economicitate în folosirea îngrăşămintelor, este necesar să se ţină seamă de natura solului, de plantele cultivate, de modul de lucrare a pămîntului, de climat şi de precipitaţiile atmosferice.

Analizînd consumul de îngrăşăminte chimice (exprimat în kilograme S.A. pe hectar suprafaţă agricolă) prezentat în tabela 2, rezultă că cel mai mare consum se observă pentru anii agricoli 1961/1962 şi 1962/1963 în ţări mici din Europa, ca: Olanda, Belgia, Danemarca, Norvegia etc.

Rezultatul folosirii îngrăşămintelor chimice este evident dacă se compară consumul mediu de îngrăşăminte chimice în kilograme S.A. pe hectar teren arabil şi producţia de cereale în kilograme pe hectar

Tabela 3

CONSUMUL MEDIU DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE ŞI PRODUCŢIA MEDIE DE CEREALE PE ŢĂRI PE HECTAR TEREN ARABIL, kg *

Ţara	Teren arabil, mii ha	Consumul mediu de îngrăşăminte, kg/ha	Producţia de cereale, 100 kg/ha
Austria	1 754	138,1	21,09
Belgia	947	367,0	32,29
Danemarca	2 786	153,0	34,62
Franţa	21 472	108,0	21,74
R.F.G.	8 504	268,4	27,13
Grecia	3 704	42,0	13,67
Irlanda	1 362	147,0	...
Italia	15 820	54,0	20,28
Olanda	1 027	457,7	33,14
Norvegia	853	172,5	24,37
Portugalia	4 130	33,0	8,49
Spania	20 600	35,0	11,24
Suedia	3 598	82,0	20,51
Elveţia	429	243,0	28,95
Turcia	25 300	...	11,27
Anglia	7 256	191,0	28,02
Canada	35 146	7,0	14,38
S.U.A.	157 500	46,0	21,46

* Niveau de production des récoltes et emploi des engrais 1962. Les engrais en Europe, OECD, 1960—1963.

realizate în diferite ţări, pentru anul agricol 1961/1962 (tabela 3).

Ţările cu consumul cel mai mare de îngrăşăminte chimice obţin şi producţia cea mai mare, între acestea situîndu-se Olanda, Belgia şi altele.

Din studiile efectuate de specialişti s-a tras concluzia că în ţara noastră cele mai însemnate sporuri de producţie agricolă se obţin cu îngrăşămintele cu azot, apoi cu cele cu fosfor şi numai într-o mică măsură cu îngrăşămintele cu potasiu. În agricultura ţării noastre, dezvoltată în primul rînd pe producţia cerealieră, prezintă o deosebită importanţă utilizarea îngrăşămintelor cu azot, deoarece grîul reacţionează în cele mai bune condiţii. În cadrul staţiunilor experimentale agricole s-a urmărit stabilirea unei eficienţe maxime a îngrăşămintelor în funcţie de calitatea

Tabela 2

CONSUMUL DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE PE ŢĂRI *, EXPRIMAT ÎN kg S.A./ha SUPRAFAŢĂ AGRICOLĂ

Ţara / Anul agricol	N		P_2O_5		K_2O		Total $N+P_2O_5+K_2O$	
	1961/1962	1962/1963	1961/1963	1962/1963	1961/1962	1962/1963	1961/1962	1962/1963
Austria	18,4	20,1	35,9	37,0	34,8	37,0	89,1	94,1
Belgia	60,1	60,9	59,1	60,0	89,0	89,2	208,2	210,1
Danemarca	43,6	45,7	37,4	37,6	58,6	58,8	139,6	142,1
Franţa	20,7	22,5	35,1	39,8	27,5	30,5	83,3	92,8
R.F.G.	43,7	45,0	44,6	46,4	72,9	77,4	161,2	168,8
Grecia	22,0	25,3	17,3	20,0	2,6	3,2	41,9	48,5
Irlanda	6,3	6,8	20,6	21,5	17,4	18,6	44,3	46,9
Italia	20,5	21,9	23,2	23,7	7,5	9,5	51,2	55,1
Olanda	105,0	108,0	43,6	43,2	54,6	56,2	203,2	207,4
Norvegia	48,3	48,3	43,3	43,7	51,7	53,4	143,3	145,4
Portugalia	16,3	17,0	14,9	15,9	2,9	2,9	34,1	35,8
Spania	14,9	16,0	14,6	16,0	4,3	5,0	33,8	37,0
Elveţia	14,5	14,5	40,9	40,9	40,0	40,0	95,4	95,4
Turcia	0,7	1,4	0,3	1,4	...	0,1	1,0	2,9
Anglia	40,2	42,9	37,1	38,4	35,7	36,4	113,0	117,7
S.U.A.	8,0	8,0	7,0	7,0	6,5	6,5	21,5	21,5

* Les engrais en Europe, OECD, 1960—1963.

terenului și a soiului de grîu cultivat. Folosindu-se o cantitate de 250 kg azotat de amoniu/ha, s-a obținut pe cernoziomul mediu levigat de la Fundulea, Regiunea București, o recoltă de 3 216 kg/ha, ceea ce reprezintă un spor de 908 kg/ha. Pe cernoziomul puternic erodat de la stațiunea experimentală Podu-Iloaie, Regiunea Iași, sporul de recoltă a fost de 1 025 kg/ha. Considerînd în medie un spor de recoltă de 1 000 kg grîu/ha la 250 kg azotat de amoniu, rezultă că la o tonă azotat de amoniu se poate obține un spor de recoltă de 4 000 kg grîu, iar la o tonă azot substanță activă, corespunzînd la circa 3 t azotat de amoniu, sporul de recoltă poate fi de circa 12 000 kg grîu.

Rezultatele cercetărilor întreprinse în stațiunile experimentale cît și rezultatele obținute în producție de gospodăriile de stat și gospodăriile colective, cu privire la folosirea îngrășămintelor chimice în cultura porumbului, au demonstrat că pe tipurile de sol din regiunile mai umede, pe lunci și pe soluri erodate, sporul de recoltă este de peste 50%, iar pe solurile mai umede este chiar de 100%. Astfel, pe solul brun podzolit de la Ștefănești—Albota, Regiunea Argeș, s-a înregistrat un spor de recoltă de 1 045 kg, iar pe podzolul de la Sălbăgelu-Nou, Regiunea Banat, cîte 1 284 kg/ha.

Pe terenurile irigate s-a obținut un spor considerabil de recoltă; astfel, la G.A.S.-Pietroiu, Raionul Fetești, porumbul irigat a dat o recoltă de 8 000 kg boabe/ha*. Pentru a putea aprecia just rezultatele realizabile în țara noastră este bine să amintim că pe plan mondial, în anul agricol 1961/1962, producția medie/ha a fost pentru unele cereale următoarea: 1 170 kg grîu, 1 250 kg secară, 1 370 kg orz, 1 360 kg ovăz, 2 080 kg porumb.

Recoltele obținute în țara noastră arată că utilizarea rațională a mijloacelor chimice dă rezultate frumoase chiar în condiții pedoclimatice nefavorabile. Gospodăria de stat Mărculești, Regiunea București, a recoltat în anul 1963 de pe 1 300 ha în medie cîte 3 067 kg grîu/ha, folosind 90 kg azot sub formă de azotat de amoniu, iar pe unele hectare cu soiuri de grîu superioare recolta a fost de 5 217 kg/ha.

Gospodăria agricolă de stat Pietroiu, Regiunea București, folosind 200 kg azotat de amoniu și 300 kg superfosfat simplu/ha a obținut în medie 8 000 kg porumb boabe/ha irigat.

L. Constantov arată că, după aprecierea agronomilor sovietici, o tonă de îngrășămînt compus (exprimat $N_2 + P_2O_5 + K_2O$) aduce o creștere de 6—10 t bumbac brut, 35—60 t sfeclă de zahăr, 2 t in, 15 t grîu, 75 t cartofi.

Rezultatele dovedesc clar că în condiții favorabile și folosind îngrășăminte chimice se poate ajunge la o producție de 3 000—4 000 kg grîu/ha și de 8 000—10 000 kg porumb boabe/ha.

Ținîndu-se seamă de natura și compoziția chimică a solului, de natura culturilor, precum și de condițiile climaterice s-a stabilit că în țara noastră utilizarea optimă a îngrășămintelor chimice se realizează prin asigurarea unui sortiment de îngrășăminte care să corespundă unui raport între substanțele active — azot, fosfor și potasiu — de: 1: 0,6: 0,3.

În planurile de dezvoltare a industriei chimice socialiste s-a ținut seamă atît de realizarea unei puternice industrii de îngrășăminte chimice, cît și de profilarea ei în condițiile impuse de aplicarea unei agrotehnice avansate.

În Romînia burghezo-moșierească nu a existat o industrie de îngrășăminte chimice, iar cele cîteva mii de tone de superfosfat și cianamidă de calciu se fabricau în instalații necorespunzătoare, care după scurt timp de funcționare au fost dezafectate. În momentul naționalizării, în anul 1948, producția de îngrășăminte chimice din țara noastră era reprezentată de aproximativ 1 000 t superfosfat/an (180 t P_2O_5), obținute într-o instalație rudimentară la fabrica de la Valea Călugărească.

Imediat după naționalizare, în urma directivelor trasate de către partid și guvern, s-au luat măsuri și s-au pus bazele industriei de îngrășăminte chimice chiar în perioada primului plan cincinal (1951—1955), pentru ca în anii următori producția de îngrășăminte chimice să cunoască o dezvoltare vertiginoasă (tabela 4).

Analizînd cifrele prezentate în tabela 4 se constată:

— în momentul naționalizării — anul 1948 — nu se poate vorbi de o producție de îngrășăminte chimice la noi în țară;

— în perioada primului plan cincinal (1951—1955) se pun bazele industriei de îngrășăminte chimice prin reconstrucția și dezvoltarea unităților preluate în momentul naționalizării;

— în perioada a două planuri cincinale (1951—1959) producția de îngrășăminte chimice crește de peste 23 de ori, creșterile fiind diferite între cele două grupe — îngrășăminte cu azot și îngrășăminte cu fosfor;

— în anul de referință al actualului plan șesenal (1959) se poate vorbi de o industrie de îngrășăminte chimice la noi în țară, din acest an producția fiind continuu ascendentă și mult mai puternic ascendentă pentru îngrășăminte cu azot.

În anul 1959, producția de îngrășăminte cu fosfor era asigurată de către Uzinele de îngrășăminte chimice — Valea Călugărească și de Uzina de superfosfați și acid sulfuric — Năvodari, care a intrat în producție în anul 1956 cu o secție de superfosfat simplu, cu o capacitate de 150 000 t superfosfat/an. La un interval de trei ani, această uzină s-a dezvoltat prin construirea unei fabrici de acid sulfuric cu o capacitate de 100 000 t/an și cu o nouă secție de superfosfat cu o capacitate de 300 000 t/an. În felul acesta, producția fabricii este integrată, și acidul sulfuric necesar producției de superfosfat este asigurat de noua instalație. Noua fabrică de superfosfat este dotată cu utilaje de mare capacitate și de înaltă tehnicitate, ca: instalația de măcinare a fosforitelor în două trepte, în care funcționează mori cu impact, proiectate și realizate în țară, și mori cu role, pentru măcinarea fină a fosforitelor, prevăzute cu instalații anexe pentru uscarea în curent de gaze fierbinți, pentru separarea și transportul fosforitei; reactorul cu superfosfat cu cameră rotativă, prevăzut cu aparatură automată pentru

* N. Giosan. Îngrășăminte chimice — mijloc important de sporire a recoltelor. Scînteia nr. 6 137, 15.01.1964.

Tabela 4

PRODUCȚIA DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE ÎN R.P.R. EXPRIMATĂ ÎN S.A.*

Anul	Îngrășămintele cu azot, exprimat 100% N_2			Îngrășămintele cu fosfor, exprimat 100% P_2O_5			Total îngrășăminte, exprimat $N_2 + P_2O_5$		
	t	dinamică	%	t	dinamică	%	t	dinamică	%
1948	—			179			179		
1950	—			649			649		
1951	—			1 232	100		1 232	100	
1952	—			454	37		454	37	
1953	375	100		1 666	135		2 041	165	
1954	3 540	940		3 697	300		7 237	587	
1955	3 382	901		7 363	598		10 745	872	
1956	3 934	1 049		8 762	711		12 696	1 030	
1957	6 280	1 674		11 945	970		18 225	1 479	
1958	9 599	2 559		19 328	1 569		28 927	2 347	
1959	8 469	2 258	100	43 608	3 540	100	52 077	4 226	100
1960	18 940	...	224	52 081	...	119	71 021	...	136
1961	29 934	...	353	56 510	...	129	86 444	...	166
1962	43 950	...	519	86 597	...	198	130 547	...	250
1963**	84 850	...	1 001	99 759	...	228	184 609	...	354
1964***	122 300	...	1 444	110 000	...	252	232 300	...	446
1965****	280 000	...	3 305	220 000	...	504	500 000	...	960

* Direcția Centrală de Statistică — Anuarul statistic al R.P.R., 1963, p. 162.
** Direcția Centrală de Statistică — Breviarul statistic al R.P.R., 1964, p. 83.
*** Florescu, M. Dezvoltarea industriei chimice romînești, Lupta de clasă, nr. 4, 1964, p. 49.
**** Gh. Gheorghiu-Dej. Raport la cel de-al III-lea Congres al P.M.R., Editura politică, București, 1960, p. 52.

dozarea fosforitei și a acidului sulfuric; granulatoare cu taler, pentru granularea superfosfatului simplu, și instalații anexe pentru neutralizarea acidității și uscarea superfosfatului granulat etc. Aceste elemente de tehnică nouă, la care se adaugă totala mecanizare a transporturilor și automatizare a operațiilor, au făcut ca la această nouă linie de superfosfat productivitatea muncii să crească de aproape 1,7 ori, iar prețul de cost să scadă cu circa 17% față de prima linie.

Dezvoltarea producției de îngrășăminte cu azot s-a realizat în această perioadă prin construirea noilor secții de amoniac, acid azotic și azotat de amoniu de la Combinatul chimic — Făgăraș, care au intrat în producție în anul 1960, cu următoarele capacități de producție: amoniac 46 000 t/an; acid azotic 150 000 t/an; azotat de amoniu 100 000 t/an.

Pentru mărirea producției de îngrășăminte cu azot s-a construit Combinatul de îngrășăminte cu azot — Piatra-Neamț, care a intrat în producție în anul 1962. Instalațiile de amoniac și acid azotic au fost construite la capacitatea corespunzătoare, pentru asigurarea producției anuale de 100 000 t azotat de amoniu și 20 000 t uree.

Dezvoltarea producției de îngrășăminte chimice, prin mărirea capacităților de producție, îmbunătățirea calității îngrășămintelor, lărgirea sortimentelor și reducerea prețului de cost, a constituit o preocupare permanentă pentru lucrătorii și inginerii din uzinele respective, din institutele departamentale de cercetări și proiectări și din minister.

Actualmente, la secțiile de amoniac și azotat de amoniu sînt în curs lucrări care vor duce la mărirea capacităților de producție, astfel: la Combinatul chimic — Făgăraș capacitatea instalației de amoniac se mărește la 69 000 t/an, iar a instalației de azotat de amoniu la 120 000 t/an; la Combinatul de îngrășăminte cu azot — Piatra-Neamț capacitatea instalației de amoniac se mărește la 143 000 t/an.

Eforturile făcute pentru îmbunătățirea calității au fost încununate de succes și cea mai mare cantitate de îngrășăminte care se livrează agriculturii este granulată și neaglomerabilă.

Tabela 5

PROPORȚIA DE ÎNGRĂȘĂMINTE GRANULATE ÎN PRODUCȚIA TOTALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINT

Anul	Îngrășămintele cu azot, exprimat 100% N			Îngrășămintele cu fosfor, exprimat 100% P_2O_5			Total îngrășăminte, exprimat S.A.		
	total*, t	din care granulat		total*, t	din care granulat		total*, t	din care granulat	
		t	%		t	%		t	%
1959	8 469	2 012	23,7	43 608	—	—	52 077	2 012	3,9
1963	84 850	70 181	82,7	99 759	51 400	51,5	184 609	121 581	65,8
1964	122 300	108 310	88,5	110 000	77 005	70,0	232 300	185 315	79,7

* Cu referire la tabela 4.

Urmărind directivele partidului și căutînd satisfacerea cerințelor agriculturii în ceea ce privește raportul dintre sortimentele de îngrășăminte chimice, s-a dezvoltat în ultimul timp în mod deosebit industria de îngrășăminte cu azot față de cea cu fosfor. Raportul dintre azot și fosfor N: P egal cu 1: 5,16 în 1959 a evoluat astfel încît în anul 1963 s-au realizat valorile 1: 1,18.

În această etapă de dezvoltare este necesar să se releve lucrările de cercetare făcute de Institutul de cercetări chimice ICECHIM și de întreprinderi pentru definitivarea procesului tehnologic de fabricare a superfosfatului din fosforite de R.D. Vietnam — materie primă folosită pentru prima oară de către țara noastră —, lucrările pentru scurtarea timpului, de maturizare a superfosfatului, precum și cercetările pentru obținerea de îngrășăminte complexe, concentrate și lichide.

Producția de îngrășăminte chimice — cu azot și cu fosfor — va fi pe anul 1964, conform planului, de 232 300 t, exprimat în substanță activă, ceea ce reprezintă față de anul 1959 o creștere a producției de circa 4,4 ori. Pe sortimente, creșterea de producție este în favoarea îngrășămintelor cu azot, care se vor produce în anul 1964 într-o cantitate de 122 300 t S.A., reprezentînd o creștere de producție față de anul 1959 de circa 14,5 ori. Pentru producția de îngrășăminte cu fosfor, care în anul 1964 va fi de 110 000 t S.A., creșterea față de anul 1959 este de numai 2,5 ori.

Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. prevăd ca la sfîrșitul planului de șase ani, în 1965, să se producă 500 000 t îngrășăminte chimice, exprimate în substanță activă, din care:

— 280 000 t îngrășăminte cu azot;
— 220 000 t îngrășăminte cu fosfor.

Realizarea acestor creșteri de producție va fi asigurată prin darea în exploatare a noilor unități industriale aflate în construcție. Astfel, începînd cu anul 1965, Combinatul chimic — Craiova va produce 300 000 t azotat de amoniu și 100 000 t uree, iar Combinatul de îngrășăminte cu azot de la Tîrgu-Mureș va produce 150 000 t azotat de amoniu. Lucrările care se realizează pe șantierul combinatului de îngrășăminte complexe granulate vor permite ca încă din acest an să intre în producție instalația de acid sulfuric, iar în anul 1965 urmează să intre în producție instalațiile de amoniac, azotat de amoniu soluție 82% și instalația de 200 000 t îngrășăminte compuse.

Industria chimică, urmărind realizarea cerințelor agriculturii cu privire la raportul dintre cele trei elemente nutritive de 1: 0,6: 0,3, a reușit să se apropie de acest raport pentru îngrășămintele cu azot și fosfor care se fabrică în țară. Urmărirea cu perseverență a acestei linii a dus la realizarea în perioada anilor 1959—1964 a unei producții de îngrășăminte în care raportul N_2: P_2O_5 este cel prezentat în tabela 6.

Prin dezvoltarea în continuare a producției de îngrășăminte chimice raportul dintre azot și fosfor va fi astfel realizat încît va atinge valoarea cerută de agricultura noastră.

În afară de asigurarea cantitativă a necesarului de elemente nutritive solicitate de agricultură, în egală măsură se fac eforturi pentru realizarea unor sortimente de îngrășăminte chimice cu calități superioare. În același timp, în realizarea noilor unități de îngrășăminte chimice se urmărește introducerea tehnicii moderne în vederea obținerii unui preț de cost cît mai redus cu maximum de eficiență economică în agricultură. Practica a demonstrat că îngrășămintele care prezintă eficiență economică maximă în utilizare prin ușurință și cheltuieli mici de încorporare în sol sînt acelea care au un conținut ridicat în S.A. — îngrășămintele concentrate, solide sau lichide — și acelea care înglobează într-un singur sortiment mai multe elemente nutritive — îngrășămintele compuse și mixte. Preocuparea pentru mărirea conținutului în substanță activă se reflectă în rezultatele obținute și din care se constată că în 1963 conținutul mediu în substanță activă a fost de 24% față de 20% realizat în anul 1962. În 1966 concentrația va fi de 30%, și aceasta va crește în continuare pînă la valori de 40—50%. Potrivit calculelor, dacă se ia în considerare producția de îngrășăminte prevăzută pentru anii 1965—1966 cu concentrația mărită în substanță activă, aceasta va permite să se economisească transportul unui milion tone și să se reducă corespunzător spațiile de depozitare, față de concentrația de 20% realizată în 1962. O economie corespunzătoare se va realiza și în sectorul agricol la manipularea îngrășămintelor și la efectuarea lucrărilor de încorporare în sol.

Combinatul de îngrășăminte chimice de la Turnu-Măgurele este prima unitate în care se vor fabrica îngrășăminte compuse cuprinzînd fie numai azot și fosfor, fie azot, fosfor și postasiu. Pornindu-se de la fosfații de amoniu care formează tipurile de bază N-P-K — 14: 48: 0; 15: 45: 0; 25: 25: 0 — se obțin prin adaos de azotat de amoniu, uree sau sulfat de potasiu tipurile: 23: 23: 0; 16: 48: 0 și 13: 26: 13.

Utilizarea îngrășămintelor compuse înlocuiește corespunzător superfosfatul cu 16—18% P_2O_5, azotatul de amoniu cu 35% N și sărurile de potasiu respective. Pentru a exemplifica eficiența economică a acestora este suficient să arătăm că o tonă de îngrășămînt tip 16: 48: 0 înlocuiește circa 0,5 t azotat de amoniu și aproape 3,0 t superfosfat, adică peste 3 t îngrășăminte simple, neconcentrate. În plus, îngrășămintele compuse permit realizarea unei game largi de îngrășăminte binare sau ternare, a căror concentrație în elemente nutritive se poate realiza conform necesităților agriculturii, pentru a corespunde varie-

Tabela 6

RAPORTUL N_2: P_2O_5 ÎN PRODUCȚIA DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE DIN R.P.R.*

Anul	N_2:P_2O_5	Anul	N_2:P_2O_5
1959	1: 5,14	1963	1: 1,17
1960	1: 2,75	1964	1: 0,88
1961	1: 1,88	1965	1: 0,78
1962	1: 1,97		

* Cu referire la tabela 4.

tății de soluri și culturi. De exemplu, un îngrășămînt compus care să conțină cele trei elemente nutritive în raport de 2 : 1 : 3 se poate realiza prin trei rețete diferite, și anume: din azotat de potasiu și fosfat monopotasic, din fosfat monoacid de amoniu și clorură de potasiu, precum și din azotat de amoniu, fosfat monopotasic și clorură de potasiu. Cantitativ, cele trei tipuri obținute nu se deosebesc, dar calitativ, pentru agricultură, ele diferă prin faptul că în primul azotul este nitric, în al doilea este amoniacal, iar în al treilea este și nitric și amoniacal.

Dezvoltarea producției de îngrășăminte chimice la nivelul cerințelor agriculturii se face prin însușirea celor mai moderne tehnologii și prin construirea unor unități industriale de mare capacitate, dotate cu cele mai moderne utilaje, prevăzute cu mecanizarea tuturor operațiilor și cu un înalt grad de automatizare. Se urmărește ca prin aceste unități să se asigure produse de calitate superioară și în condiții tehnico-economice optime. O atenție deosebită se acordă realizării producției la un preț de cost cît mai scăzut al elementului nutritiv.

*

În perspectivă, dezvoltarea industriei de îngrășăminte cu azot se orientează pe plan mondial spre uree cu 46% N și spre amoniac anhidru cu 82,5% N. La îngrășămintele cu fosfor, creșterea cea mai importantă a înregistrat-o în ultimul timp pe plan mondial superfosfatul concentrat cu un conținut ce variază între 37 și 54% P_2O_5. La îngrășămintele cu potasiu se tinde spre obținerea de săruri de potasiu cu un conținut de peste 40% K_2O, mergînd pînă la 60% K_2O. Dintre îngrășămintele compuse, mai răspîndite sînt cele care rezultă direct din reacții chimice, ca fosfații mono- și diamoniacali. În perspectivă se prevede folosirea pe scară largă a metafosfatului de potasiu și a polifosfatului de amoniu, care au conținuturi ridicate în substanță activă de la 75—85% S.A. În tabela 7 se prezintă conținutul în substanță activă al cîtorva săruri care se folosesc ca îngrășăminte compuse.

Polifosfatul de amoniu este utilizat în bune condiții la fabricarea îngrășămintelor lichide, deoarece dizolvat în apă dă un îngrășămînt lichid cu 44% substanță activă, și anume 10% N și 34% P_2O_5.

Tabela 7

CONȚINUTUL ÎN S.A. AL ÎNGRĂȘĂMINTELOR COMPUSE

Îngrășămintele compuse	Conținutul, %, în:		
	N	P_2O_5	K_2O
Fosfat monoamoniacal	11—14	48—52	—
Fosfat diamoniacal	18—21	46—53	—
Fosfat de amoniu	12	51—53	—
Polifosfat de amoniu	16	61	—
Metafosfat de potasiu	—	52—57	34—37
Azotat de potasiu	13,46	—	46,6

Tabela 8

CONSUMUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE ÎN S.U.A. ÎN PERIOADA 1962—1963, mii t

Situația îngrășămintelor cu azot	1961/1962	1962/1963
Solide:		
Azotat de amoniu	439	452
Sulfat de amoniu	303	315
Uree	177	205
Altele	267	323
Total	1 186	1 295
Lichide:		
Amoniac (inclusiv soluție amoniacală)	961	1 087
Altele	870	924
Total lichide	1 831	2 011
Total (solide + lichide)	3 017	3 306

Îngrășămintele lichide se folosesc cu efecte economice ridicate în culturile irigate, îngrășămîntul introducîndu-se o dată cu apa de irigare. Utilitatea folosirii îngrășămintelor lichide, fără a fi excluse îngrășămintele granulate, rezultă din extinderea pe care a luat-o în diferite țări.

Tabela 9

INDICI TEHNICO-ECONOMICI OBȚINUȚI ÎN INSTALAȚIILE DE UREE

Indici tehnico-economici	U./M.	Procedeul tehnologic		Ind. % 4/3
		cu ciclu deschis	cu recirculație parțială	
1	2	3	4	5
a. Capacitatea	t/an	20 000	100 000	500
b. Consumurile specifice:				
— amoniac	t	0,60	0,58	96,7
— abur	t	3,76	1,60	42,6
— energie electrică	kWh	32,3	180	55,7
c. Indicele tonaj utilaj	t/t-zi	4,00	3,25	81,3
d. Productivitatea muncii	t/om-an	...	...	321
e. Prețul de cost	lei/t	...	...	67,9

Consumul de îngrășăminte chimice a ajuns în anul 1962—1963 în S.U.A. la 8 522 mii t (conținut N, P_2O_5, K_2O), adică în creștere cu 9,1% față de 1961—1962. Din această cantitate, numai îngrășămintele cu azot au reprezentat 3 306 mii t, în creștere cu 10,3% față de 1961—1962, după cum se vede în tabela 8.

Construcția unui mare număr de instalații de acid fosforic de mare concentrație, pînă la 56% P_2O_5, în întreaga lume indică răspîndirea utilizării sale direct ca îngrășămînt chimic.

Pentru utilizarea îngrășămintelor lichide concentrate, amoniac anhidru și acid fosforic, este necesară înzestrarea agriculturii cu cisterne și rezervoare de depozitare din oțeluri speciale, cu mașini de încorporat adecvate și cu personal de o anumită pregătire tehnică.

În dezvoltarea producției de îngrășăminte chimice, în perspectiva mondială se ia în considerare necesitatea plantelor și pentru alte elemente asimilate în cantități deosebit de mici, numite microelemente. În acest scop în îngrășămintele de bază se introduc cantitățile necesare de mangan, bor, molibden, cupru, zinc, magneziu etc.

În realizarea fabricilor de amoniac — instalația de bază pentru îngrășămintele cu azot — aplicarea celei mai moderne tehnologii a dus la o nouă reducere a prețului de cost; așa, de pildă, în ultima instalație de amoniac actualmente în construcție la Combinatul Tr.-Măgurele, la o capacitate de 100 000 t/an se va realiza un preț de cost cu 18,0% mai mic decît în instalația de amoniac de la Combinatul din Piatra-Neamț, dimensionată la capacitatea de 143 000 t/an.

Realizarea producției de îngrășăminte chimice cu indici economici continuu îmbunătățiți se reflectă și în instalația de uree actualmente în construcție la Combinatul chimic — Craiova, la capacitatea de 100 000 t/an, în comparație cu instalația de uree — capacitate 20 000 t/an — intrată în funcțiune în 1962 la Combinatul de îngrășăminte cu azot — Piatra-Neamț; cifrele prezentate în tabela 9 reflectă eficiența economică superioară a acesteia.

Sarcina dezvoltării industriei de îngrășăminte chimice ridică probleme deosebit de complexe și de grele, care nu pot fi soluționate decît prin construirea unor unități industriale de mare capacitate și la nivelul cel mai înalt al tehnicii cunoscute pe plan mondial.

Realizarea programului stabilit de Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. pentru produse chimice destinate agriculturii va permite obținerea în următorii 5—6 ani a unei producții de circa un milion tone îngrășăminte chimice calculate în substanță activă. Ținînd seama de rezultatele obținute pînă acum în agricultura noastră, încorporarea în sol a acestei cantități de îngrășăminte va aduce spor de recoltă echivalent cu un venit net de peste 3 miliarde lei.

Combinatul de îngrășăminte cu azot — Piatra-Neamț, preuzinalul.

AMONIACUL, BAZA ÎNGRĂŞĂMINTELOR CU AZOT

I. Hudea

Amoniacul a căpătat o importanţă deosebită atît pentru agricultură cît şi pentru industrie. Datorită conţinutului său ridicat de azot, amoniacul este în prezent baza îngrăşămintelor cu azot. În scopuri industriale amoniacul are, de asemenea, utilizări importante în obţinerea explozivilor, materialelor plastice, fibrelor sintetice, sodei calcinate etc.

Producţia de amoniac sintetic reprezintă în ultimii ani peste 80% din producţia mondială a compuşilor cu azot.

Pentru a ilustra importanţa amoniacului sintetic şi ritmul de creştere a producţiei acestuia, în tabela 1 se dau cîteva cifre privind producţia mondială de azot şi îngrăşăminte cu azot.

Tabela 1

PRODUCŢIA MONDIALĂ DE AZOT ŞI ÎNGRĂŞĂMINTE CU AZOT

Anul	Producţia mondială, mil. t N	
	azot	din care îngrăşăminte cu azot
1959/1960	12,1	9,7
1960/1961	13,2	10,8
1961/1962	14,3	11,6
1962/1963	15,4	12,6
1969/1970 (apreciere)	22,5	19,0

Din cifrele statistice se observă că în ultimii ani peste 80% din producţia mondială de azot este atribuită agriculturii sub formă de îngrăşăminte şi că acest raport are încă tendinţă de creştere.

Materiile prime pentru fabricarea amoniacului sintetic sînt: azotul, care provine din aer, şi hidrogenul.

Sursele industriale cele mai importante de hidrogen sînt:

— apă;

— diferite gaze industriale care conţin hidrogen în formă elementară (de exemplu gazul de cocserie, gazul de apă, gazul de rafinărie, gazul rezidual din fabricaţia acetilenei etc.);

— diferite hidrocarburi gazoase sau lichide care conţin hidrogen legat (de exemplu gaze naturale, gaze asociate cu ţiţeiul, fracţiuni petroliere etc.).

Pînă în anul 1940 sursele cele mai folosite pentru obţinerea gazului de sinteză, care şi în prezent au încă utilizare, au fost gazul de apă şi gazul de cocserie, iar în ţările care dispun de căderi de apă importante, deci de curent electric ieftin, hidrogenul electrolitic.

Tabela 2

REPARTIŢIA PRODUCŢIEI DE AMONIAC ÎN FUNCŢIE DE MATERIA PRIMĂ PE DIVERSE ŢĂRI, %

Materii prime	Mondial 1962	S.U.A. 1962	Japonia 1962	Franţa 1962	Italia 1962	Norvegia 1962	R.F.G. 1962
Gaze naturale	38	77	15	30	61	—	—
Gaze de rafinărie	7	8	7	12	17	—	2
Fracţiuni lichide petroliere	13	2	10	3	2	—	11
Cărbune şi cocs	40	10	32	54	18	—	87
Electroliza apei	—	—	11	1	2	100	—
Altele	2	3	—	—	—	—	—
Total	100	100	100	100	100	100	100

După anul 1940, în ţările cu zăcăminte importante de gaze naturale s-a dezvoltat intens fabricarea gazului de sinteză din aceste surse, în uzinele existente s-a schimbat baza de materii prime, trecîndu-se de la cărbune sau cocs la gaze naturale, în timp ce noile instalaţii construite folosesc aproape fără excepţie gazele naturale.

Ţiţeiul şi gazele de rafinărie au devenit o sursă de amoniac în special în ultimul deceniu.

Pentru o mai bună exemplificare a tendinţelor existente pe plan mondial, în tabelele 2 şi 3 se dau structura repartiţiei producţiei de amoniac în funcţie de materia primă pe diverse ţări şi evoluţia acestei structuri în lume.

Din examinarea tabelelor 2 şi 3 rezultă că în prezent pe plan mondial peste 60% din producţia de amoniac are la bază materii prime petrochimice (gaze naturale, gaze de rafinărie şi fracţiuni petroliere), în timp ce participarea cocsului şi cărbunelui a scăzut la 40%.

Această evoluţie în favoarea surselor petrochimice datorită considerentelor de ordin economic a făcut posibilă reducerea substanţială a preţului de cost, ceea ce a stimulat extinderea fabricării amoniacului şi îngrăşămintelor.

Datorită faptului că procedeele de fabricare a amoniacului permit în prezent folosirea unei game

Tabela 3

EVOLUȚIA REPARTIȚIEI PRODUCȚIEI MONDIALE DE AMONIAC ÎN FUNCȚIE DE MATERIA PRIMĂ, %

Materia primă	Anul				
	1929	1939	1955	1959	1962
Gaze naturale	—	1	26	31	38
Gaze de rafinărie	—	...	...	9	7
Fracțiuni lichide petroliere	—	—	...	15	13
Cărbune și cocs	81	81	59	40	40
Electroliza apei	18	16	14	...	...
Altele	1	2	1	5	2
Total	100	100	100	100	100

foarte largi de materii prime, construcția uzinelor respective nu mai este legată de existența unor anumite zăcăminte de cărbuni sau a unei industrii grele care dispune de cocserii. Fabricile de amoniac și îngrășăminte se pot amplasa practic din acest punct de vedere în orice parte a globului.

În Republica Populară Romînă caracteristic este faptul că întreaga producție de amoniac sintetic se bazează pe gazul metan ca materie primă.

Se știe, de altfel, că prima instalație industrială de amoniac sintetic pe bază de gaz metan din Europa a fost aceea construită și pusă în funcțiune la Tîrnăveni în anul 1936 și care a funcționat pînă în anul 1954.

În prezent, în R.P.R. sînt în funcțiune fabrici de amoniac la:

— Combinatul chimic — Făgăraș, o instalație mai veche în funcțiune din anul 1942, cu o capacitate actuală de aproape 5 000 t amoniac/an și o instalație nouă intrată în funcțiune în anul 1960, cu o capacitate anuală de producție de 46 000 t în curs de extindere la 69 000 t/an.

Tabela 4

DESCRIEREA SUMARĂ A PROCESELOR TEHNOLOGICE ADOPTATE LA FABRICILE DE AMONIAC DIN R.P.R.

Victoria 19 000 t/an	Făgăraș 69 000 t/an	Piatra-Neamț 143 000 t/an	Craiova 200 000 t/an	Tg. Mureș 90 000 t/an	Tr. Măgurele 100 000 t/an
Desulfurare CH_4	Desulfurare CH_4	Separarea aerului	Separarea aerului	Separarea aerului	Compresia CH_4 la 24 atm
Conversia CH_4 cu abur în tuburi cu catalizator la presiunea atmosferică	Conversia CH_4 cu abur în tuburi cu catalizatori la presiunea atmosferică	Conversia CH_4 cu oxigen și abur peste catalizator la presiunea atmosferică	Conversia CH_4 cu oxigen și abur și oxidare parțială a gazelor de la acetilenă peste catalizator la presiunea atmosferică	Compresia CH_4 și O_2 la 15 atm	Desulfurare CH_4
					Conversia CH_4 cu abur în tuburi cu catalizator
Arderea finală cu aer	Arderea finală cu aer	Conversia CO			
Conversia CO	Conversia CO	Compresia primară la 30 atm	Conversia CO	Conversia necatalitică a CH_4 cu O_2 la 15 atm	Arderea finală cu aer
					Conversia CO
Compresia primară la 30 atm	Compresia primară la 30 atm	Spălarea CO_2 cu apă	Spălarea CO_2 cu soluție MEA (1)	Conversia CO	Spălarea CO_2 cu soluție de K_2CO_3
Spălarea CO_2 cu apă	Spălarea CO_2 cu apă	Spălarea finală a CO_2 cu leșie NaOH	Compresia primară la 30 atm	Spălarea CO_2 cu apă amoniacală	
Compresia finală la 325 atm	Compresia finală la 325 atm	Spălarea cu azot lichid	Spălarea CO_2 cu MEA (2)	Spălarea fină a CO_2 cu leșie de NaOH	Compresia primară la 110 atm
Spălarea CO cu leșie Cu-NH_3	Spălarea CO cu leșie Cu-NH_3	Dozarea azotului în gaz	Spălarea fină a CO_2 cu leșie NaOH	Spălarea CO cu azot lichid	Spălarea CO cu leșie de Cu-NH_3
		Precatalizã			
Spălarea finală a CO_2 cu leșie NaOH	Spălarea finală a CO_2 cu leșie NaOH	Compresia finală la 325 atm	Spălarea cu azot lichid	Dozarea azotului în gaz	Spălarea finală a CO_2 cu leșie NaOH
Sinteza NH_3 325 atm	Sinteza NH_3 la 325 atm	Sinteza NH_3 la 325 atm	Dozarea azotului în gaz	Precatalizã	
			Precatalizã	Compresia finală la 325 atm	Compresia finală la 450 atm
			Compresia finală la 325 atm		
			Sinteza NH_3 la 325 atm	Sinteza NH_3 la 325 atm	Sinteza NH_3 la 450 atm

— Combinatul chimic — Victoria, o instalație în funcțiune din anul 1953, cu o capacitate inițială de 5 700 t amoniac/an, extinsă apoi treptat pînă la capacitatea actuală de 19 000 t/an.

— Combinatul de îngrășăminte cu azot — Piatra-Neamț, o instalație intrată în funcțiune în anul 1963, cu o capacitate anuală de producție de 100 000 t amoniac, extinsă apoi în acest an la capacitatea de 143 000 t/an.

Sînt în curs de construcție noi unități de amoniac la:

— Combinatul chimic — Craiova, o instalație care va intra în funcțiune cu o capacitate de 200 000 t amoniac/an.

— Combinatul de îngrășăminte cu azot — Tg. Mureș, o instalație care va intra în funcțiune cu o capacitate anuală de 90 000 t amoniac.

— Combinatul de îngrășăminte complexe — Tr. Măgurele, o instalație care va intra în funcțiune în anul 1966, cu o capacitate anuală de amoniac de 100 000 t.

În perspectiva imediată sînt prevăzute noi instalații de amoniac, și anume încă o linie de 100 000 t/an la Tr. Măgurele și o unitate de circa 300 000 t amoniac/an care va fi amplasată la Dunăre.

În tabela 4 se redau schematic fazele primare ale proceselor tehnologice adoptate la fabricile de amoniac sintetic din R.P.R. în funcțiune și în construcție.

Producția de amoniac sintetic a crescut în țara noastră într-un ritm din ce în ce mai susținut în ultimii ani, nivelul absolut al acestei producții arătîndu-se în tabela 5.

Tabela 5

EVOLUȚIA PRODUCȚIEI DE AMONIAC SINTETIC ȘI ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT DIN AMONIAC SINTETIC ÎN R.P.R. ÎN ULTIMII 12 ANI

Anul	Producția de amoniac sintetic, t	Producția de îngrășăminte cu azot din amoniac sintetic, t N_2
1953	5 279	375
1954	8 908	3 540
1955	10 104	3 382
1956	12 045	3 934
1957	13 700	5 398
1958	19 920	8 140
1959	18 936	7 093
1960	35 001	16 865
1961	51 055	27 202
1962	70 540	40 945
1963	136 782	81 616
1964 plan	198 070	122 300

Producția de amoniac sintetic a condiționat direct producția de îngrășăminte cu azot, care a crescut corespunzător în ultimii ani, conform cifrelor din tabela 5.

În anul 1963 peste 96% din producția de îngrășăminte cu azot din R.P.R. a fost obținută din amoniac sintetic, restul provenind din apele amoniacale de la cocserii (circa 3 000 t azot).

Din cantitatea totală de amoniac sintetic produsă în țara noastră în producția de îngrășăminte s-a folosit 45% în anul 1959, respectiv 73% în anul 1963. În anul 1964 se va atinge 75%, iar în continuare procentul respectiv va crește. Cifrele din tabela 5 oglindesc faptul că ritmul de creștere a producției de îngrășăminte cu azot este mult mai rapid decît ritmul de creștere a produselor industriale consumatoare de amoniac.

Această diferență de ritm de dezvoltare corespunde Directivelor Congresului al III-lea al P.M.R., care prevăd în planul de șase ani, în cadrul creșterii medii a producției industriei chimice de 3,3 ori, o creștere accelerată a îngrășămintelor chimice de 10 ori, respectiv a îngrășămintelor cu azot de peste 30 de ori.

Cifrele de mai sus oglindesc în practică politica înțeleaptă a P.M.R. de ridicare continuă și accelerată a nivelului de trai al poporului prin creșterea producției agricole, pe baza chimizării agriculturii și în primul rînd a folosirii îngrășămintelor chimice. Baza materială pentru o astfel de dezvoltare o constituie sursa de materii prime, gazul metan, industria constructoare de mașini furnizoare de echipament industrial, cadrele de tehnicieni bine pregătiți pentru realizarea acestei industrii de îngrășăminte chimice și colectivizarea agriculturii care dă posibilitatea folosirii raționale și în proporții neasemuite a îngrășămintelor chimice.

În perspectiva următoare, Directivele C.C. al P.M.R. prevăd o producție de îngrășăminte chimice exprimată în substanță activă de 1,5 pînă la 2 mil. t. Socotind că în viitor se va ajunge la raportul optim solicitat de agricultură între elementele fertilizante $N_2 : P_2O_5 : K_2O$ de 1 : 0,6 : 0,3 înseamnă că producția îngrășămintelor de azot va trebui să atingă nivelul de 800 000 t pînă la 1 050 000 t azot.

Producția de amoniac sintetic necesară producției de îngrășăminte menționate, precum și necesarului industrial va trebui să fie de circa 1,2—1,5 mil. t/an, fără a ține cont de eventuale exporturi de îngrășăminte.

Ținînd seamă de dezvoltarea masivă a fabricării amoniacului în țara noastră în anii ce urmează (peste 1 mil. t amoniac capacitate anuală de pus în funcțiune în anii următori), se impune problema unei orientări cît mai juste în ceea ce privește alegerea soluțiilor de realizare a acestei industrii. În cele ce urmează se arată pe scurt unele considerații în această direcție, rezumate strict la fabricarea amoniacului, fără a trata probleme de ansamblu, ca: integrarea în cadrul unui complex industrial, probleme de amplasament, asigurarea cu utilități, investiții conexe etc.

Economicitatea procedeului ales se oglindește în prețul de cost al produsului. Factorii principali care influențează nivelul prețului de cost sînt:

— volumul investițiilor și durata acestora;

— costurile de fabricație.

Orice procedeu de fabricație a amoniacului sintetic cuprinde trei faze principale, și anume:

1. Obținerea gazului de sinteză.
2. Purificarea gazului de sinteză.
3. Sinteza amoniacului.

1. **Obținerea gazului de sinteză**

Prima fază depinde în primul rînd de materia primă folosită și determină într-o foarte mare măsură economicitatea întregului procedeu de fabricare a amoniacului.

În țara noastră în mod incontestabil materia primă de bază în fabricarea amoniacului trebuie să fie gazul metan, care față de cocs, de exemplu, determină investiții cu peste 30% mai mici și un preț de cost al produsului cu peste 50% mai redus.

Procedeul cel mai economic de utilizare a gazului metan direct în fabricarea amoniacului este conversia catalitică a acestuia cu abur în tuburi la presiune de 17, 21 și chiar pînă la 30 atm, urmată de o ardere finală cu aer și conversia CO. Folosirea presiunii are o serie de avantaje, și anume:

— Consumul de energie pentru comprimarea ulterioară a gazului la presiunea de sinteză este mai mic.

— Gazul metan disponibil la presiune înaltă poate fi utilizat fără scăderea presiunii.

— Se realizează o recuperare mai bună de căldură.

— Instalația și conductele au dimensiuni mai mici.

— Conversia CO și eliminarea CO_2 se realizează mai eficient la o presiune ridicată și în instalații mai compacte.

Influența nefavorabilă a presiunii asupra echilibrului metanului poate fi compensată printr-o ridicare corespunzătoare a temperaturii în soba de ardere finală, iar materialele necesare pentru presiuni și temperaturi mai ridicate nu constituie o frînă față de avantajele nete ale procedeului.

Procedeul de conversie a metanului cu oxigen (oxidare parțială) la presiunea atmosferică sau la presiuni pînă la 31,5 atm s-a dovedit a fi inferior economic procedeului de conversie cu abur la presiune, din cauza instalației de separare a aerului care necesită cheltuieli suplimentare de investiții, consum sporit de energie electrică în exploatare, precum și condiții pretențioase de întreținere și securitate. Consumul ceva mai redus de gaz metan nu compensează dezavantajele procedeului provocate de instalația de oxigen.

Procedeul poate fi avantajos numai în condițiile chimizării complexe a metanului, adică ale folosirii gazelor reziduale din fabricarea acetilenei pentru fabricarea amoniacului, cînd necesitatea oxigenului pentru fabricarea acetilenei se impune.

Oxidarea parțială este avantajoasă și în cazurile cînd se dorește o flexibilitate în circuitul de alimentare cu materii prime, datorită faptului că se pot utiliza diverse gaze, combustibili lichizi sau chiar solizi (nu este cazul pentru țara noastră).

2. **Purificarea gazelor**

Gazul de sinteză trebuie purificat pînă la un conținut total de oxizi de carbon de 10 p.p.m. înainte de a intra în circuitul sintezei amoniacului.

Pentru aceasta de obicei se utilizează:

a) spălarea cu apă, cu soluții de MEA sau soluții de K_2CO_3 fierbinte pentru eliminarea CO_2;

b) spălarea cu leșii cupro-amoniacale de carbonat, acetat sau formiat sau spălarea cu azot lichid pentru eliminarea CO;

c) precataliza sau metanizarea pentru eliminarea CO, CO_2 și O_2.

Procedeul de spălare CO_2 cu apă rece sub presiune (care necesită consum mare de energie electrică din cauza volumului mare de apă care trebuie pompată, precum și utilaje voluminoase și grele) a fost înlocuit în ultimii 15 ani cu sistemul de spălare cu soluții de MEA.

Dezavantajele inițiale ale sistemului cu MEA, și anume consumul mare de abur și coroziunea, au dus la apariția în anul 1955 a procedeului de spălare CO_2 cu soluții de carbonat de potasiu fierbinte, care necesită consum mai redus de abur, apă de răcire și chiar energie electrică. Ulterior, procedeul a fost perfecționat prin adaos de aditivi (de exemplu As_2O_3 Giamarko-Vetrocoke).

Purificarea gazului de CO cu soluție cupro-amoniacală este net mai avantajoasă decît spălarea cu azot lichid din punctul de vedere al consumului de energie electrică, volumului de utilaje, valorii de investiții și siguranței în exploatare.

Procedeul metanizării, cuplat cu conversia CO la temperatură joasă pînă la 0,1—0,3% CO, este și mai avantajos decît spălarea cu leșie cupro-amoniacală, datorită unui consum mult mai redus de utilități, simplității în exploatare și volumului redus de utilaje. El elimină, de asemenea, precataliza.

Dezavantajele principale ale procedeului de metanizare, și anume pierderea de hidrogen sub formă de metan și pierderile de amoniac cu gazul de purjare, sînt minimalizate de avantajele procedeului expus.

Pentru reducerea pierderilor prin gazele de purjare, în ultimul timp se preconizează introducerea unei coloane de sinteză finală de dimensiuni reduse, umplută cu catalizator foarte activ.

Rezultă deci că pentru purificarea gazului de sinteză procedeele cele mai economice sînt conversia CO la temperatură scăzută, purificarea CO_2 cu soluție de carbonat de potasiu fierbinte și eliminarea CO și CO_2 prin metanizare.

Spălarea cu azot lichid își găsește o justificare numai atunci cînd există azot disponibil și se tratează un gaz de sinteză bogat în hidrocarburi, provenit din alte procese industriale (de exemplu gaz de cocserie, de rafinărie sau de la fabricarea acetilenei).

3. **Sinteza amoniacului**

În sinteza amoniacului, inclusiv compresia gazului de sinteză, deși principial procedeul s-a menținut același, elementele de progres tehnic intervenite sînt următoarele:

Dacă la un moment dat tendința în ceea ce privește presiunea de sinteză era spre 300—350 atm, în ultimul timp aceasta este tot mai frecventă spre presiuni mai mari, și anume 450 atm și chiar 600 atm. Avantajele unor astfel de presiuni sînt:

— întreaga cantitate de amoniac se produce sub formă lichidă, fără a mai fi nevoie de instalații speciale

de lichefiere (răcitor final cu amoniac, regenerator, instalații frigorifice etc.);

— gabaritele utilajelor și conductelor sînt mai reduse și, ca urmare, se poate trece pe linii mai mari de fabricație;

— randamentul coloanei de sinteză crește ca urmare a creșterii vitezei volumetrice, conținutului de amoniac și conținutului de inerte superior admis în gaz;

— se poate folosi cu ușurință ejectorul pentru recircularea gazului, ceea ce simplifică instalația, reduce volumul de construcție necesar și elimină impurificarea gazului cu ulei.

Tabela 6

DATE COMPARATIVE ÎNTRE DOUĂ INSTALAȚII DE AMONIAC DE ACEEAȘI CAPACITATE ÎNSĂ CU TEHNOLOGIE ȘI UTILAJE DIFERITE

		I	II
Capacitatea	t/an	100 000	100 000
Numărul liniilor de fabricație	linii	3	1
Conversia metanului	—	cu oxigen și abur	cu abur și aer
Spălarea CO_2	—	cu apă	cu K_2CO_3
Spălarea CO	—	cu azot lichid	cu leșie Cu-NH_3
Sinteza NH_3	atm	325	450
Consumul de gaz metan	m^3/t	878	1 098
Consumul de oxigen 95%	m^3/t	526	—
Consumul de energie	kWh/t	1 736	824
Apa de răcire	m^3/t	444	240
Aburul recuperat	t/t	—	1,76
Greutate utilaj, mașini și echipament tehnologic	%	100	35
Puterea instalată	%	100	45
Prețul de cost	%	100	75

În ceea ce privește tipul de construcție a coloanei de sinteză a amoniacului, progresele intervenite au avut drept urmare fie o reglare mai bună a temperaturii, fie o mai mare economie de abur prin folosirea căldurii de reacție. Există instalații care produc pînă la 0,95 t abur de 17 atm/t amoniac, ceea ce are drept urmare o reducere importantă a costului de fabricare a amoniacului, în special acolo unde aburul are un preț ridicat.

Dimensiunile coloanelor de sinteză și productivitatea acestora s-au mărit considerabil în ultimii 12 ani, de la 120 la 600 t amoniac/zi și coloană. În prezent este în curs de proiectare o coloană de sinteză de peste 1 000 t amoniac/zi.

Progrese s-au obținut și în perfecționarea catalizatorilor de sinteză a amoniacului, care au dus la scăderea temperaturii de reacție și prelungirea vieții catalizatorului la peste șase ani.

Folosirea turbocirculatoarelor pentru gazul de sinteză în locul compresoarelor de recirculație, extinsă din ce în ce mai mult în ultimii ani, prezintă avantaje nete, și anume:

— se montează în aer liber;

— evită impurificarea sistemului de sinteză și a amoniacului produs cu ulei;

— reduce investiția specifică (nu mai sînt necesare filtre de ulei și clădire);

— reduce consumul de energie electrică, apă de răcire și lubrifianți;

— nu necesită supraveghere.

În ceea ce privește compresia gazului de sinteză, progresul tehnic s-a manifestat prin trecerea de la compresoarele orizontale de mică capacitate la compresoare verticale, și apoi la compresoare orizontale cu cilindri contrapuși (tip boxer) de mare capacitate.

Recent au început să fie utilizate în fabricarea amoniacului compresoare centrifugale, mașini avantajoase pentru debite mari, care permit realizarea unui grad de compresiune cu atît mai ridicat cu cît debitul este mai mare. Pentru instalații de amoniac de mare capacitate, de exemplu: 600 și 1 000 t/zi, se utilizează un singur compresor centrifugal pentru comprimarea gazului pînă la circa 160 atm. În cazul cînd se face sinteza la presiune mai mare, se continuă comprimarea mai departe în compresoare boxer.

Rezultă, deci, că în stadiul actual al tehnicii este recomandabilă sinteza amoniacului la presiunea de 450—600 atm, peste catalizator de joasă temperatură, în coloane mari de sinteză cu recuperare de căldură, folosind compresoare boxer pentru capacități de pînă la 200 000 t amoniac/an și compresoare centrifugale peste aceste capacități, iar în circuitul de sinteză turbocirculatoare sau ejectoare de gaz.

Capacitățile de producție ale fabricilor de amoniac sintetic existente astăzi în lume sînt foarte variate, de asemenea, și ale liniilor de fabricație respective. Capacitatea liniilor independente de fabricație a amoniacului a crescut continuu, ajungîndu-se în prezent să se construiască în mod curent linii de 100 000 capacitate t/an (300 t/zi) și recent de 200 000 t/an (600 t/zi) și chiar 300 000 t/an (1 050 t/zi).

Liniile de mare capacitate au avantaje economice atît la cheltuielile de investiții cît și la cheltuielile de exploatare, reducîndu-se totodată și durata de execuție a lucrărilor de construcții-montaj.

În tabela 6 se dau cîteva cifre comparative între unii indicatori tehnico-economici referitori la două instalații de aceeași capacitate, prima însă constituită din trei linii de fabricație și a doua dintr-o singură linie de fabricație, pentru a ilustra cît de important este a se alege cele mai bune soluții atît în ceea ce privește tehnologia cît și în ceea ce privește capacitatea.

În concluzie, se pot desprinde următoarele:

— Dezvoltarea industriei de azot, respectiv de amoniac în țara noastră se impune ca o necesitate obiectivă, avînd în vedere necesarul intern de îngrășăminte cît și posibilitățile de export.

— Linia principală de dezvoltare trebuie să fie pe instalații de mare capacitate, după tehnologia cea mai modernă, pentru a se obține indicatori tehnico-economici optimi.

FABRICAREA INSECTICIDULUI DIBUTOX

A. Velniceriu

Intrarea în producție industrială la Combinatul chimic — Făgăraș a instalației pentru fabricarea insecticidului Dibutox contribuie la lărgirea sortimentului de insectofungicide destinat agriculturii și pomiculturii, alături de celelalte insectofungicide care se fabrică în R.P.R.

Tehnologia acestui produs a fost realizată pe baza cercetărilor efectuate la Institutul de cercetări chimice — ICECHIM —, care a furnizat și datele necesare proiectării instalației industriale care produce concentrat emulsionabil cu 25% substanță activă.

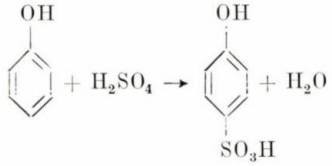
Experimentările biologice și toxicologice referitoare la stabilirea dozelor de aplicare și la măsurile de protecția muncii au fost efectuate de Institutul central de cercetări agricole — I.C.C.A. — și Institutul de igienă în colaborare cu Academia R.P.R. și cu sectorul de control agrobiologic din cadrul ICECHIM.

Insecticidul Dibutox este un amestec de fenoli alchilați și nitrați în care predomină 4,6-dinitro-2-alchilfenolul, unde radicalul alchil reprezintă o catenă C_3—C_5 legată de nucleul aromatic la un carbon secundar.

Produsul după condiționare este utilizat ca insecticid pentru combaterea păduchelui din San José și a altor coccide în tratamente de iarnă, alternînd cu preparate pe bază de ulei mineral și are o largă întrebuințare în livezile de pomi fructiferi în doze de 1—1,5%. Eficacitatea biologică este asigurată prin prezența grupărilor dinitro în pozițiile 1,3 față de gruparea hidroxilfenolic și de gruparea 2-alchil în poziția 2′ a nucleului aromatic.

Reacțiile chimice care stau la baza fazelor de fabricație sînt următoarele:

1. **Sulfonarea fenolului.** Aceasta se realizează prin tratarea fenolului cu un exces de acid sulfuric de 90% timp de o oră în condițiile formării acidului *p*-fenolsulfonic:



Masa de reacție conține ca atare apa rezultată din reacție și o cantitate minimă de acid *o*-fenolsulfonic.

2. **Alchilarea acidului *p*-fenolsulfonic.** Prin sulfonarea fenolului se realizează blocarea poziției para în nucleul aromatic, necesară pentru orientarea alchilării în poziția orto.

Alchilarea acidului *p*-fenolsulfonic se realizează în mediu de acid sulfuric de 96% cu alcooli 1- sau 2-monohidroxilici, avînd un număr de 3—5 atomi de carbon.

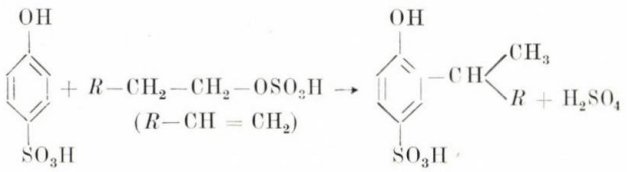
Mecanismul alchilării nu este bine precizat, acesta avînd loc prin intermediul sulfatului acid de alchil format intermediar, sau prin alchena respectivă formată în mediul de reacție.

Astfel, în cazul alcoolilor primari formarea agentului de alchilare poate fi redată prin reacțiile:

$$R-CH_2-CH_2-OH + H_2SO_4 \rightarrow R-CH_2-CH_2-OSO_3H + H_2O$$

$$R-CH_2-CH_2-OSO_3H \rightarrow R-CH=CH_2 + H_2SO_4$$

Alchilarea propriu-zisă are loc în poziția 2 și la temperaturi cuprinse în intervalul 90—95°C, conform reacției:

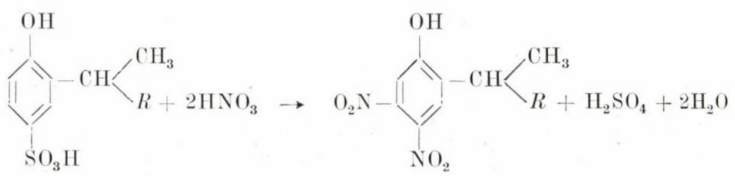


rezultînd acidul *p*-(2-alchilfenol)sulfonic.

Ca produse secundare pot apărea și acidul *p*-(2,6-dialchilfenol)sulfonic rezultat din acidul *o*-fenolsulfonic cît și eteri alchilici.

3. **Nitrarea acidului *p*-(2-alchilfenol)sulfonic.** Reacția de nitrare are loc într-o singură fază, folosindu-se acid azotic de 35% prin introducerea treptată a masei alchilate în acidul azotic, urmată de desăvîrșirea reacției prin creșterea temperaturii pînă la 75°C.

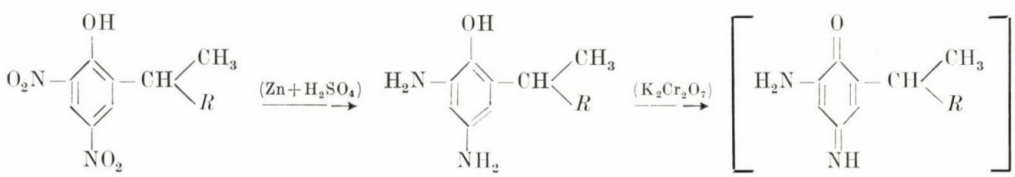
În timpul nitrării are loc și eliminarea grupării sulfonice sub formă de acid sulfuric, care rămîne în masa de reacție. Reacția de bază a acestei faze este redată de:



După nitrare, masa de reacție se răcește în vederea separării masei nitrate de acizii reziduali respectivi.

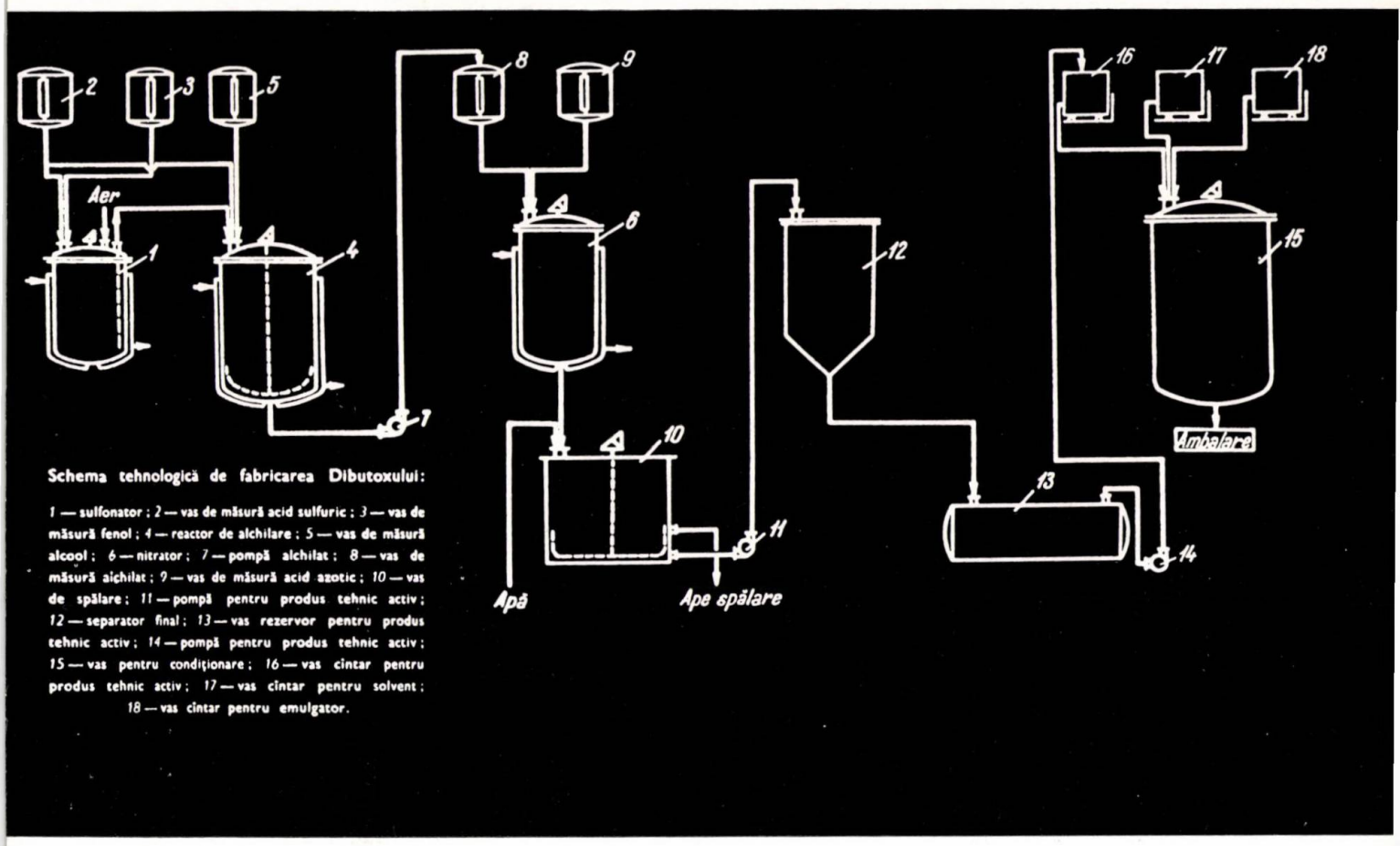
Produsul nitrat după separare trece la spălare cu un volum de trei ori mai mare de apă, care se realizează în 2—3 etape pînă la îndepărtarea acidității minerale. După separarea imediată a apelor de spălare, urmează o depozitare temporară de minimum 24 de ore, în care timp au loc încă separări de apă astfel încît produsul tehnic să nu conțină mai mult de 3—5% apă pentru a nu crea dificultăți la faza de condiționare.

4. **Condiționarea.** În vederea aplicării pe teren, produsul tehnic obținut este amestecat cu toluen și un emulgator anionic pe bază de motorină sulfonată, astfel încît să se obțină un concentrat emulsionabil a cărui emulsie în apă să fie stabilă cel puțin patru ore. Asigurarea compoziției produsului final se face analitic cu ajutorul metodei colorimetrice stabilite în cadrul Academiei R.P.R., avînd la bază reducerea la diaminofenoli și oxidarea la săruri aminochinoniminice, conform schemei:



Conform normelor de recepție stabilite, produsul final trebuie să conțină 25% dinitroalchilfenol.

5. **Schema fabricării Dibutoxului** are loc după cum urmează: în sulfonatorul *1*, căptușit cu plumb, se introduc cu ajutorul vaselor de măsură *2* și *3* fenolul topit și acidul sulfuric sub agitare, răcind vasul astfel ca temperatura să nu depășească temperatura prevăzută pentru sulfonare. După terminarea fazei de sulfonare, masa sulfonată se trece cu ajutorul aerului comprimat în reactorul de alchilare *4* plumbuit omogen, unde are loc alchilarea în prezență de acid sulfuric cu alcoolul adus din vasul de măsură *5*. În timpul alchilării se degajă bioxid de sulf rezultat din reacții secundare de reducere. Produsul alchilat ca atare se trece imediat la nitrare. Faza de nitrare are loc în nitratorul *6*, construit din oțel V2A și prevăzut cu manta și serpentină interioară de răcire. Înainte de începerea nitrării se introduce acidul azotic din vasul de măsură *9*, care este preîncălzit aproape de regimul de nitrare. Introducerea alchilatului din vasul de măsură *8* se face cu precauție, reglîndu-se răcirea interioară prin serpentină.



Schema tehnologică de fabricarea Dibutoxului:

1 — sulfonator; *2* — vas de măsură acid sulfuric; *3* — vas de măsură fenol; *4* — reactor de alchilare; *5* — vas de măsură alcool; *6* — nitrator; *7* — pompă alchilat; *8* — vas de măsură alchilat; *9* — vas de măsură acid azotic; *10* — vas de spălare; *11* — pompă pentru produs tehnic activ; *12* — separator final; *13* — vas rezervor pentru produs tehnic activ; *14* — pompă pentru produs tehnic activ; *15* — vas pentru condiționare; *16* — vas cîntar pentru produs tehnic activ; *17* — vas cîntar pentru solvent; *18* — vas cîntar pentru emulgator.

După terminarea nitrării, masa de reacție se răcește în nitrator, după care se prelucrează imediat. După separarea acizilor reziduali, stratul cu produs nitrat se spală în vasul *10* cu apă de 2—3 ori, evacuarea apelor de spălare fiind efectuată prin intermediul unui ștuț deasupra evacuării produsului tehnic. Cu ajutorul pompei *11*, produsul spălat se trece în separatorul final *12*, unde are loc separarea finală de apă, după care acesta este colectat în rezervorul *13*.

Pentru obținerea concentratului emulsionabil, produsul tehnic activ se încarcă cu ajutorul pompei *14* în vasul de măsură-cîntar *16*, de unde trece în vasul amestecător *15* construit din V2A.

Din vasele de măsură-cîntar *17* și *18* se introduc toluen și emulgator, agitarea efectuîndu-se cîteva ore în vederea omogenizării, după care se trece la ambalare.

Sub forma actuală de condiționare, produsul Dibutox se folosește numai ca insecticid în tratamente de iarnă ale pomilor fructiferi. Pentru extinderea utilizării și în alte scopuri, se preconizează obținerea sărurilor solubile de amoniu și alcanolaminice neutre.

În felul acesta sarea alcanolaminică, pe lîngă utilizarea ca insecticid, va putea fi folosită și ca ierbicid în unele culturi de leguminoase, iar sarea de amoniu ca ierbicid în culturi, în special de mazăre. Utilizarea sărurilor solubile și ca ierbicide primăvara va atrage după sine și livrarea în continuare după efectuarea stropirilor de iarnă.

Noile produse sintetice realizate de chimia modernă devin din ce în ce mai mult elementele progresului tehnic și se introduc cu rapiditate în toate ramurile economiei și în viața de fiecare zi.

(Din Raportul prezentat la Congresul al III-lea al P.M.R. de tov. Gheorghe Gheorghiu-Dej).

COMBINATUL DE CAUCIUC SINTETIC ȘI PRODUSE PETROCHIMICE—ONEȘTI

M. Stănciulescu

Realizarea și punerea în funcțiune a Combinatului de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești au constituit o contribuție importantă la dezvoltarea industriei chimice.

Folosind în exclusivitate materii prime indigene de natură petrolieră, Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești produce, în prima sa etapă de dezvoltare, fenol, acetonă, cauciuc sintetic și polistiren.

În anul 1962 a intrat în producție fabrica de fenol-acetonă, iar în cursul anului 1963 au fost date în funcțiune fabricile de cauciuc sintetic și polistiren.

Fabrica de cauciuc sintetic, avînd o capacitate de 50 000 t/an, produce cauciuc sintetic de uz general de tip butadienstirenic, prin copolimerizarea la rece a butadienei cu α-metilstirenul, folosind săpunul de colofoniu drept emulgator.

Monomerul de bază — butadiena — poate fi obținut prin mai multe procedee, dintre care au fost aplicate industrial:

— procedeul de deshidratare-dehidrogenare catalitică a alcoolului etilic la circa 450°C (procedeul Lebedev);

— obținerea butadienei din acetaldehidă (procedeul Ostromîslenski);

— procedeul bazat pe hidratarea acetilenei în prezență de catalizator pe bază de mercur, convertirea acetaldehidei obținute în acetaldol, hidrogenarea acestuia la 1,3-butilenglicol, urmată de deshidratarea la butadienă;

— procedeul din acetilenă și formaldehidă care trece prin 1,4-butindiol și 1,4-butandiol (procedeul Reppe);

— separarea butadienei ca produs secundar la instalațiile de piroliză pentru obținerea etilenei și propilenei;

— piroliza ciclohexanului;

— dehidrogenarea catalitică a *n*-butanului sau a *n*-butan-butenelor.

Indicii tehnico-economici caracteristici ai principalelor procedee aplicate industrial sînt arătați în tabela 1 (după date din literatura de specialitate).

Din tabela 1 se constată că procedeele cele mai avantajoase de obținere a butadienei sînt din butan și din butene. Întrucît în general resursele de *n*-butene ca atare nu asigură în totalitate necesarul, cele două procedee se folosesc concomitent.

Procesul de obținere a butadienei din butan poate fi realizat prin:

a) dehidrogenarea catalitică în două trepte, cu separarea intermediară a butanului și butenelor;

b) dehidrogenarea într-o singură treaptă.

Avantajele și dezavantajele principale ale acestor două procedee sînt: dehidrogenarea în două trepte, cu folosirea catalizatorului în pat fluidizat la prima treaptă de dehidrogenare, prezintă avantajul folosirii catalizatorului și drept purtător de căldură; realizarea unui proces continuu cu catalizator în circuit închis; asigurarea unui contact intim între catalizator și materia primă supusă dehidrogenării; posibilitatea utilizării unor agregate de mare capacitate.

Ca dezavantaje ale acestui procedeu se menționează: eroziunea unor circuite și pierderi de praf de catalizator cu gazele de reacție.

Dehidrogenarea într-o singură treaptă prezintă avantajul unei aparaturi tehnologice mai simple pentru schimbul de căldură și posibilitatea regenerării catalizatorului cu aer.

Ca dezavantaje se menționează consumul mai mare de butan pe tona de butadienă și necesitatea desfășurării procesului sub vid.

La Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești dehidrogenarea catalitică a *n*-butanului se realizează în pat fluidizat într-un sistem reactor-regenerator, în care căldura reacției de dehidrogenare este obținută prin intermediul catalizatorului aflat în circulație.

Gazele de contact, rezultate din procesul de dehidrogenare, sînt răcite în trepte, utilizîndu-se căldura

Tabela 1

Indice de caracterizare	Procedeul			
	din carbid, acetilenă, prin aldol	din etanol, prin etilenă	din *n*-butan în două trepte	din butene, inclusiv separarea din gaze
Consum de materie primă pentru o tonă butadienă	carbid 5,1	etanol 2,4	*n*-butan 1,8	*n*-butene 1,4
Investiții comparative pentru instalații, %	100	70	45	30
Investiții comparative pentru energetice, %	100	65	50	40
Preț de cost comparativ, %	100	80	60	45

acestora pentru obținerea aburului în cazane recuperatoare, iar apoi sînt trecute la instalația de separare pe fracțiuni, unde în urma unor operații de comprimare, absorbție-desorbție și distilare se separă fracțiunea butan-butilene.

Separarea butanului de butilene are loc prin distilare extractivă cu soluție apoasă de acetonă.

Butanul separat este recirculat la dehidrogenare în pat fluidizat, iar butenele sînt trecute la o a doua treaptă de dehidrogenare în cuptoare adiabatice, folosind aburul ca diluant și purtător de căldură.

Gazele de contact obținute la dehidrogenarea butenelor sînt răcite, căldura lor este recuperată pentru producerea de abur, și sînt supuse apoi unor operații de comprimare absorbție-desorbție și distilare în vederea separării fracțiunii butilen-butadienice.

Separarea butadienei din fracțiunea butilen-butadienică se face prin procedeul chemosorbției cu săruri cupro-amoniacale.

Butadiena brută este supusă, în final, rectificării, obținîndu-se butadiena de puritatea necesară polimerizării.

Separarea izobutanului conținut în fracțiunea butan-butilene se realizează prin distilarea fracționată, iar separarea izobutilenelor prin absorbție în acid sulfuric de 65%.

Instalațiile de obținere a butadienei din *n*-butan și *n*-butan-butilene realizate în cadrul Combinatului de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești sînt construite la un nivel tehnic avansat din punctul de vedere al procesului tehnologic, al concepției montajului și al soluțiilor constructive de aparatură.

Toate utilajele — cu excepția acelora unde condițiile tehnologice cer acest lucru — sînt amplasate în aer liber, ceea ce, pe lîngă economicitatea soluției, prezintă și condiții de securitate mărită în exploatare. Instalațiile au un grad înalt de mecanizare și automatizare, cu conducerea centralizată a procesului pe instalații.

Drept copolimer al butadienei a fost ales α-metilstirenul.

Alegerea α-metilstirenului la copolimerizare cu butadienă reprezintă o soluție economică din punctul de vedere al investițiilor și al prețului de cost, deoarece a permis folosirea directă a gazelor de rafinării sub formă de fracțiune propan-propilenă, evitîndu-se necesitatea realizării unor instalații costisitoare de piroliză și de separare a gazelor pentru obținerea etilenei necesare la fabricarea stirenului.

Prin alegerea α-metilstirenului drept copolimer s-a realizat și un alt avantaj economic important, care consta în folosirea intermediarului comun — izopropilbenzenul — la fabricarea fenolului și acetonei.

Folosirea α-metilstirenului drept cel de-al doilea monomer permite, pe lîngă avantajele economice arătate, obținerea unui cauciuc sintetic cu proprietăți fizico-mecanice egale cauciucurilor butadienstirenice.

α-metilstirenul se obține prin alchilarea benzenului cu propilenă, folosită sub formă de fracțiune propan-propilenă prin intermediul izopropilbenzenului.

Benzenul este alchilat cu propilenă sub formă de fracțiune propan-propilenă, în prezența clorurii de aluminiu drept catalizator. Masa de reacție obținută este supusă unor operații de decantare, răcire, spălare și trecută în instalația de separare a izopropilbenzenului.

Separarea izopropilbenzenului și a produselor secundare se realizează într-un sistem de coloane de distilare, obținîndu-se ca produs finit un izopropilbenzen cu puritate avansată.

Izopropilbenzenul este supus dehidrogenării în cuptoare adiabatice în prezență de catalizator.

Gazele de contact răcite sînt în continuare condensate, și uleiul de cuptor obținut este trecut în instalația de separare a α-metilstirenului.

Într-un sistem de coloane de distilare este separat α-metilstirenul marfă, iar izopropilbenzenul nereacționat este recirculat la dehidrogenare.

Procesul de rectificare a α-metilstirenului brut se realizează sub vid avansat pentru a evita temperaturi înalte la baza coloanei, temperaturi care ar favoriza polimerizarea α-metilstirenului.

Utilajele sînt amplasate aproape în totalitate în aer liber, conducerea procesului tehnologic realizîndu-se din camere centrale de comandă.

Obținerea cauciucului se realizează prin copolimerizarea butadienei și stirenului sau α-metilstirenului la temperatura de $\sim +5°C$ în prezență de emulgator de săpun de colofoniu.

Adoptarea acestui procedeu a fost determinată de faptul că prin copolimerizare la temperaturi joase se obțin produse finite cu proprietăți superioare celor obținute în cazul polimerizării la $+50°C$. Scăderea temperaturii de copolimerizare pentru obținerea unor cauciucuri superioare a determinat însă alegerea unor rețete corespunzătoare, care să asigure aceeași durată a procesului.

Procesul de copolimerizare și obținerea produsului-marfă comportă următoarele faze principale:

— pregătirea fazei apoase;
— pregătirea șarjei de hidrocarburi;
— pregătirea soluțiilor de chimicale;
— copolimerizarea;
— degazarea latexului;
— coagularea latexului și obținerea particulelor de cauciuc;
— deshidratarea și uscarea particulelor de cauciuc;
— formarea blocurilor de cauciuc;
— controlul, ambalarea și marcarea baloturilor de cauciuc.

Copolimerizarea monomerilor are loc într-o baterie de polimerizatoare (tip autoclavă), de mare capacitate. Polimerizatorul este prevăzut cu agitator, manta și serpentină de răcire pentru asigurarea regimului scăzut de temperatură la care se desfășoară procesul de copolimerizare. La ieșirea din ultimul polimerizator latexul este filtrat, tratat cu stabilizator și supus degazării, cu recuperarea monomerilor nereacționați.

Latexul degazat este depozitat în rezervoare verticale de mare capacitate, de unde este trimis în instalația de coagulare.

Instalația de coagulare, separare și obținere a cauciucului-marfă este formată din trei linii care lucrează în paralel, cu o capacitate de 20 000—25 000 t/an cauciuc pe linie. Fiecare linie constă dintr-un

Tabela 2

Indice de caracterizare	Fenol obținut prin sulfonare	Fenol obținut prin procedeul Dow	Fenol obținut prin procedeul regenerativ	Fenol și acetonă obținute din benzen și propilenă
Consum specific de materii prime pe o tonă de fenol	C_6H_6 — 0,907 H_2SO_4 — 1,558 NaOH — 1,542	C_6H_6Cl — 1,134 NaOH — 1,243 HCl — 0,465	C_6H_6 — 0,988 HCl — 0,172 aer — 2 177	$C_6H_5CH(CH_3)_2$ = = 1,2 8 aer — 1,361 —
Randament, %	85—92	9)—98	70—85	90—93
Temperatură de reacție maximă, °C	300—400	340—400	Faza I 200—230 Faza a II-a 350—500	—
Grad de conversie la o singură trecere	5—6	35—45	Faza I 8—15	25—30
Investiții necesare pentru o tonă fenol comparativ, % *a)* pentru producția de bază *b)* inclusiv pentru materii prime, materiale energetice Prețul de cost pe tona de fenol comparativ, %	135 180 140	225 220 190	Faza a II-a 10—15 240 235 185	100 100 100

sistem de pregătire și dozare a chimicalelor pentru coagulare, aparate cu agitator pentru precoagulare, coagulare și spălare a particulelor, site vibratoare și prese șnec pentru deshidratare, uscătoare cu bandă pentru uscarea particulelor de cauciuc, mașini de fărîmițare, cîntare automate, prese hidraulice de format blocuri de cauciuc, dispozitive de detectare magnetică a eventualelor incluziuni metalice, mașini automate de împachetat blocurile de cauciuc cu polietilenă, hîrtie și de marcare a produsului ambalat.

Întregul proces este automatizat, personalul secției avînd numai funcțiunea de control în desfășurarea procesului de fabricație.

Instalația permite obținerea unor sorturi variate de cauciuc sintetic, cu raport variabil de monomeri, fără ulei și cu adaos diferit de ulei, cauciucuri cu plasticitate diferită, cauciucuri închise, colorate sau incolore, cu proprietăți fizico-mecanice similare cauciucurilor butadienstirenice de pe piața mondială.

În prezent, pe piața internațională a apărut un nou cauciuc sintetic de uz general, cauciucul românesc — CAROM.

Fabrica de fenol-acetonă. Această fabrică cu o capacitate anuală de 18 000 t fenol și 11 000 t acetonă folosește un procedeu modern de obținere a fenolului din benzen și propilenă, prin intermediul hidroperoxidului de cumen.

Spre deosebire de procedeele industriale de obținere a fenolului pornind de la sulfonarea benzenului, de la clorurarea benzenului după procedeul Dow sau de la clorurarea catalitică a benzenului cu acid clorhidric (procedeul regenerativ), procedeul prin hidroperoxid de izopropilbenzen utilizat la Onești nu necesită temperaturi ridicate și nu ridică probleme de coroziune atît de mari ca procedeele menționate.

Un avantaj esențial al acestui nou procedeu constă în aceea că permite obținerea concomitentă a acetonei în proporție de 0,6 t/t fenol, fapt deosebit de important pentru satisfacerea necesităților sporite de acetonă ale industriei organice de sinteză.

Indicii caracteristici comparativi ai principalelor procedee industriale de obținere a fenolului sînt arătați în tabela 2.

Pentru obținerea fenolului și acetonei, izopropilbenzenul este supus oxidării cu aer în coloane cu funcționare continuă, masa de reacție obținută este concentrată într-un sistem de rectificare-distilare, obținîndu-se hidroperoxid de izopropilbenzen concentrat. Izopropilbenzenul nereacționat este neutralizat și recirculat în proces.

Descompunerea hidroperoxidului de izopropilbenzen se realizează cu acid sulfuric, în reactoare speciale, obținîndu-se un amestec de fracțiune fenolică și acetonică.

Separarea amestecului se realizează într-un sistem de coloane, acetona brută și fenolul brut separate din masa de reacție sînt supuse rectificării, în vederea obținerii produselor-marfă.

Reziduurile rezultate la rectificarea fenolului sînt, de asemenea, prelucrate prin distilare, într-un grup de agregate separate, în vederea recuperării fenolului conținut în ele.

Instalațiile sînt amplasate în proporție de 90% în aer liber și complet automatizate, folosindu-se un sistem de reglare și control centralizat.

De asemenea, la agregatele care prezintă pericol deosebit de explozie s-au prevăzut sisteme automate de intervenție și blocaj.

Fabrica de polistiren. Ultimul produs-marfă obținut în prima etapă de dezvoltare a Combinatului de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești este polistirenul. Capacitatea dată în funcțiune este de 6 500 t/an.

Polistirenul se obține prin homeopolimerizarea în suspensie a stirenului monomer. Pentru producerea monomerului s-a adoptat procedeul economic de folosire a etilbenzenului petrochimic rezultat din

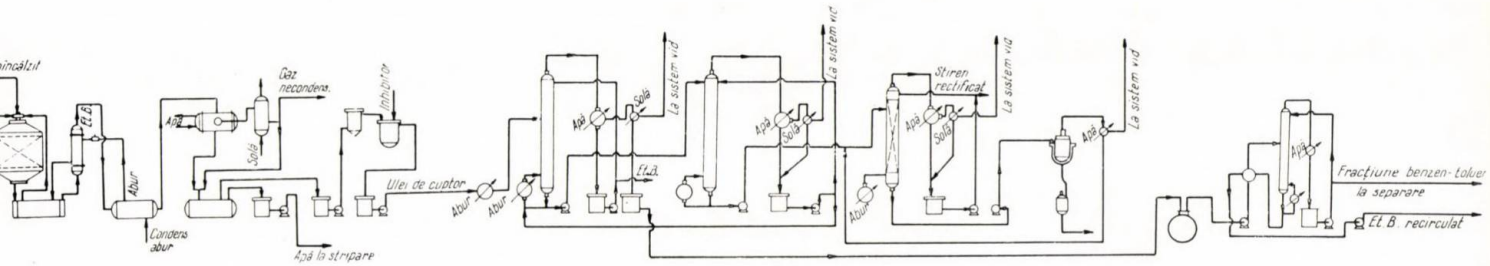


Fig. 1. Schema simplificată de obținere a stirenului din etilbenzen.

instalațiile de reformare catalitică. Materia primă — etilbenzenul — este supusă dehidrogenării catalitice în reactoare adiabatice, în prezență de catalizator autoregenerabil pe bază de oxizi de fier și în prezență de abur.

Șarja de etilbenzen supusă dehidrogenării este formată din etilbenzen proaspăt și recirculat.

Întrucît o parte din etilbenzenul proaspăt conține izopropilbenzen peste limita admisă, el este supus în prealabil purificării.

Șarja de etilbenzen se preîncălzește, se evaporă și se supraîncălzește pe seama căldurii gazelor de contact, apoi se amestecă cu aburul supraîncălzit, într-un raport bine determinat, și este dirijată în reactorul de dehidrogenare.

Reacția de dehidrogenare are loc la o temperatură de circa 600°C și o presiune apropiată de cea atmosferică.

Gazele de contact obținute din procesul de dehidrogenare, după ce sînt trecute printr-o serie de aparate de schimb de căldură pentru preîncălzirea materiei prime și producerea de abur în cazane recuperatoare, sînt în continuare răcite și spălate. Vaporii de apă și hidrocarburi din gazele de contact sînt condensați prin răcire indirectă cu apă și solă. Din gazele necondensate se recuperează hidrocarburile lichide antrenate prin adsorbție pe cărbune activ.

Condensatul de hidrocarburi de la condensatoarele cu apă și solă se decantează pentru separare de apă și este trimis la rectificare. Apa separată prin decantare după stripare în coloană este evacuată la canalizare.

Pentru separarea etilbenzenului de stiren este prevăzut un agregat de superfracționare, de construcție specială, care asigură căderi mici de presiune în coloane, pentru a se evita temperaturile periculoase, care ar duce la polimerizarea stirenului. Evitarea polimerizării în timpul rectificării se realizează prin utilizarea sulfului drept inhibitor al reacției nedorite de polimerizare.

Agregatul de separare a etilbenzenului de stiren este echipat cu condensatoare cu apă, condensatoare cu solă, fierbătoare, răcitoare pentru produsele din bază, vase de reflux, vase de calibrare a inhibitorului, pompe etc.

Pe la vîrful agregatului rezultă hidrocarburile ușoare — benzenul, toluenul și etilbenzenul —, iar la baza acestuia se obține stirenul brut care este apoi supus rectificării sub vid. Rectificarea sub vid înaintat este necesară pentru a se evita polimerizarea stirenului în procesul de rectificare.

În coloanele de rectificare a stirenului se introduce de asemenea ca inhibitor al polimerizării *p*-terț-butil-catechol.

La baza coloanei de rectificare a stirenului se injectează polialchilbenzeni pentru a se reduce viscozitatea amestecului de stiren și gudron, respectiv depunerile de polimer. Din acest amestec, care iese din coloana de rectificare a stirenului, stirenul se recuperează prin distilare în blazuri cu funcționare discontinuă.

Separarea etilbenzenului de recirculare, a benzenului rectificat și a toluenului rectificat se realizează în coloane cu talere, la presiunea atmosferică.

Stirenul rectificat obținut, de înaltă puritate (99,5% și punct de congelare —30,6°C), este trimis direct la polimerizare, sau poate fi depozitat, în care caz este inhibat cu hidrochinonă sau *p*-terț-butil-catechol, în care caz înainte de polimerizare acesta trebuie dezinhibat.

În instalație s-au prevăzut măsuri speciale pentru evitarea pătrunderii aerului în sistem, care ar duce la formarea de peroxizi și aldehide, produse nedorite în stirenul destinat polimerizării.

Instalația de obținere a stirenului monomer este proiectată la un înalt nivel tehnic, utilajele sînt amplasate în totalitate în aer liber, procesul este complet automatizat, controlul și conducerea acestuia efectuîndu-se dintr-o cameră centrală de comandă.

În figura 1 este reprezentată schema simplificată de obținere a stirenului din etilbenzen.

Polistirenul se obține prin polimerizarea în suspensie a stirenului monomer și prelucrarea polimerului obținut în:

— granule de polistiren de uz general;

— granule de polistiren rezistent la șoc;

— plăci și blocuri de polistiren neignifugate și ignifugate.

Obținerea polistirenului de uz general are loc în autoclave de mare capacitate în care se introduc printr-un sistem special de măsurare și dozare: stirenul monomer, apă demineralizată, catalizator, stabilizatori, plastifianți și alte substanțe auxiliare necesare procesului de polimerizare.

Suspensia de polimer obținută este supusă în continuare unor operații de neutralizare, centrifugare, spălare și uscare.

Granulele de polistiren uscate rezultate sînt transportate pneumatic în buncăre speciale de depozitare, de unde sînt dirijate în aparatele de amestecare, extrudere, colorare, granulare în vederea obținerii de granule de polistiren colorate, care sînt apoi cîntărite și ambalate automat în saci.

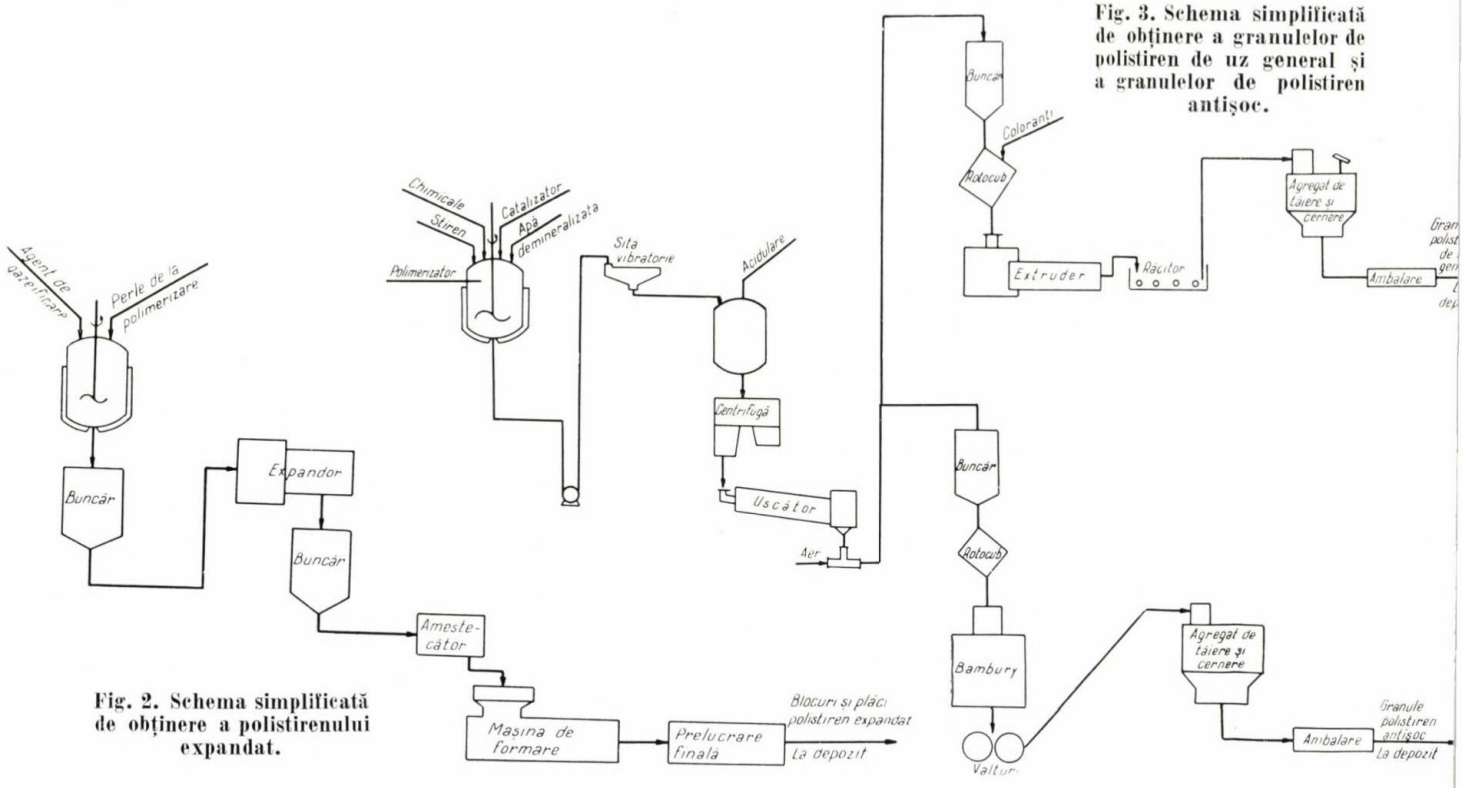


Fig. 2. Schema simplificată de obținere a polistirenului expandat.

Fig. 3. Schema simplificată de obținere a granulelor de polistiren de uz general și a granulelor de polistiren antișoc.

Polistirenul rezistent la șoc se obține prin compoundarea granulelor de polistiren cu cauciuc în amestecătoare de tip Bambury și șarjarea cu substanțe speciale de întărire și coloranți.

Șarja obținută din amestecătorul Bambury este supusă în continuare unor operații de prelucrare, obținîndu-se în final polistiren rezistent la șoc, sub formă de cuburi de dimensiuni mici, care sînt automat cîntărite și împachetate în saci.

Pentru obținerea polistirenului spumă, suspensia rezultată din autoclavele de polimerizare este supusă operației de gazificare în aparate speciale, centrifugată și trecută la mașini automate de format blocuri. Blocurile obținute sînt răcite și apoi tăiate pe mașini speciale în dimensiunile standardizate. Greutatea specifică a produsului finit neignifugat este de circa 20 kg/m³.

Pentru obținerea plăcilor sau blocurilor ignifugate se introduc substanțe ignifugante speciale. Greutatea specifică a produsului ignifugat variază între 23 și 28 kg/m³.

În figura 2 reprezentată schema simplificată de obținere este a polistirenului spumă în plăci și blocuri, iar în figura 3 a polistirenului granule.

Puritatea avansată a stirenului monomer folosit, caracteristicile apei demineralizate, calitatea și puritatea catalizatorilor, stabilizatorilor, plastifianților și coloranților folosiți în procesul de fabricație, tehnologia de fabricație aplicată, precum și gradul de automatizare și control al procesului de producție concură la obținerea unor sorturi de polistiren de calitate superioară.

La fabrica de polistiren de la Onești se produc următoarele tipuri principale de polistiren marfă:

— Polistiren granule standard de uz general, polistiren de uz general cu greutate moleculară mare și temperatură ridicată de înmuiere.

— Polistiren granule rezistent la șoc de uz general, polistiren granule rezistent la șoc cu temperatură de înmuiere ridicată, polistiren rezistent la șoc cu curgere ușoară și altele.

— Polistiren spumă plăci și blocuri neignifugate.

— Polistiren spumă plăci și blocuri ignifugate.

Polistirenul se utilizează pe scară largă la fabricarea bunurilor de consum și pieselor de mașini.

Polistirenul de uz general este folosit la fabricarea de tăvi, pahare, farfurii, borcane, stilouri, jucării și altele.

Polistirenul rezistent la șoc este utilizat la fabricarea unor piese de mașini, aparate telefonice, corpuri de frigidere, cutii pentru aparate de radio, televizoare și altele.

Polistirenul spumă este folosit ca material de izolare termică la construcția vagoanelor frigorifice, frigiderelor, pentru izolarea termică și fonică în construcții civile și industriale, pentru ambalaje de produse alimentare și altele.

Calitatea și diversitatea sorturilor de polistiren obținute la fabrica de la Onești vor asigura o largă utilizare a acestui nou produs al industriei noastre chimice.

★

Baza de materii prime existentă și ritmul de dezvoltare a industriei chimice în R.P.R. asigură condiții favorabile pentru lărgirea în viitor a profilului Combinatului de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești, prin realizarea de instalații pentru noi produse industriale și de larg consum.

Uzina de anvelope „Danubiana"

I. Marinescu

UZINA DE ANVELOPE « Danubiana » a fost construită între anii 1960 și 1963 și a produs primele anvelope la 1 iulie 1962, adică după aproximativ 24 de luni de la începerea construcției, încadrîndu-se astfel în prevederile Directivelor aprobate de cel de-al III-lea Congres al Partidului Muncitoresc Romîn. Ea a fost realizată după proiectele elaborate de IPROCHIM pe baza documentației furnizate de organizația engleză « Dunlop Advisory Service ».

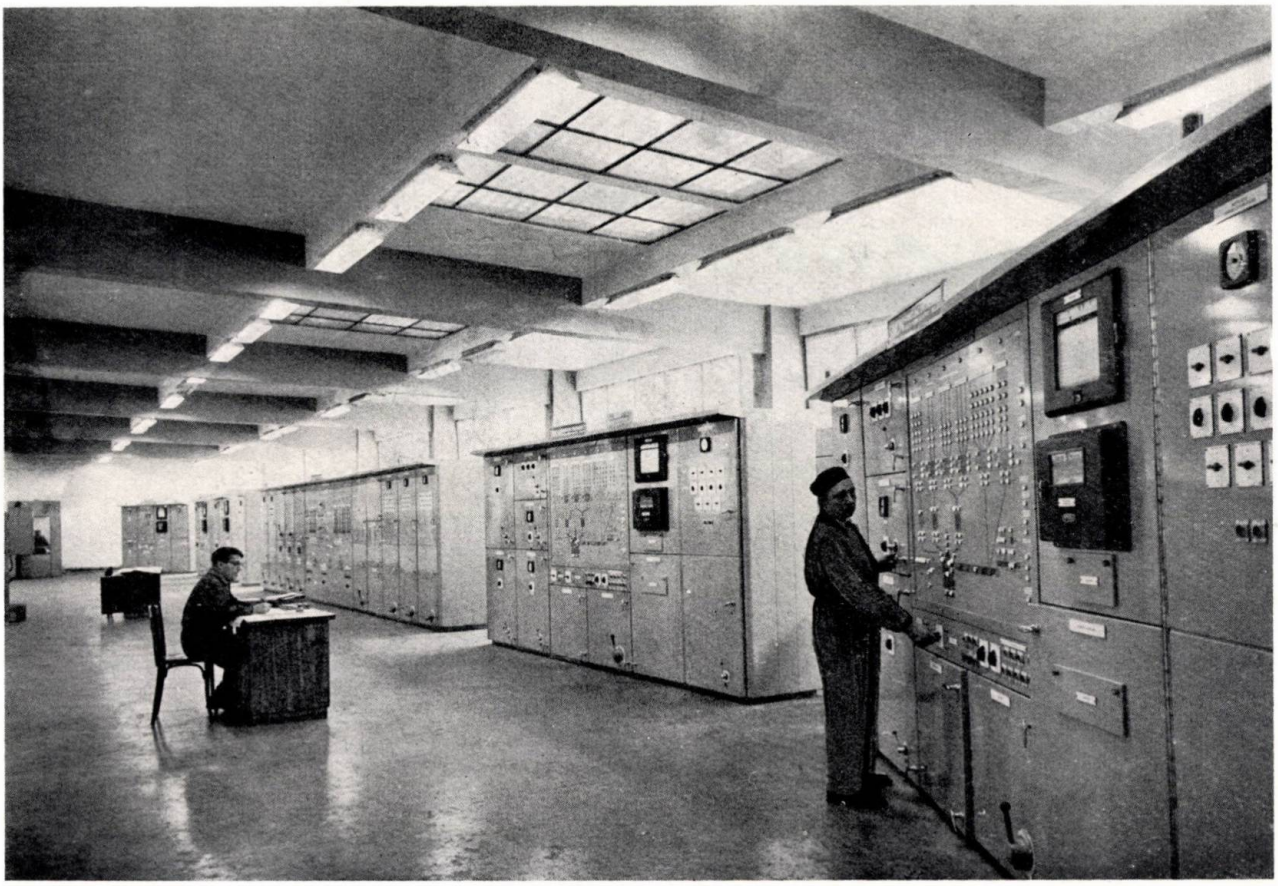
Cea mai mare parte a utilajelor tehnologice a fost livrată de firme engleze, furnizorul general fiind firma « Rustyfa » din Londra.

Numeroase utilaje au fost livrate, de asemenea, de către uzinele constructoare de mașini din țară: « Vulcan » din București, « Uzinele de construcții de mașini » din Reșița, « Uzinele de pompe » și « Uzina mecanică de utilaj chimic » din București și « Uzinele de vagoane » din Arad. Totalul construcțiilor metalice, al utilajelor și instalațiilor însumează 17 000 t.

Concepția generală care a stat la baza proiectului uzinei a fost de a se realiza o hală principală de fabricație în care să fie concentrate, conform fluxului tehnologic, toate utilajele, de la cele servind amestecării materiilor prime pînă la vulcanizarea și finisarea garniturilor de anvelope; de a amplasa în clădiri separate celelalte instalații necesare pregătirii materiilor prime și utilităților, atelierele și laboratoarele. S-a ținut seamă, în cît mai mare măsură, de a amplasa, în clădiri separate, instalațiile care necesită măsuri speciale de protecție împotriva incendiului, de protecție împotriva prafului sau care necesită izolări fonice sau termice. S-a pornit de asemenea de la ideea de a se amplasa sursele de energie cît mai aproape de principala instalație consumatoare.

Astfel, în apropierea secției de amestecare se găsesc clădirile de depozitare a materiilor prime și a negrului de fum (clădire separată), cele de depozitare și de pregătire a plastifianților, depozitul de solvenți și

Fig. 1. Camera de comandă a secției de amestecare.



clădirea în care se pregătesc soluțiile, stația de pregătire a aerului comprimat. În partea opusă a halei se găsesc depozitul de produse finite și stația de încercări la rulaj forțat ale anvelopelor, centrala electrică, iar în mijlocul terenului și în apropierea halei, laboratoarele centrale și administrația uzinei.

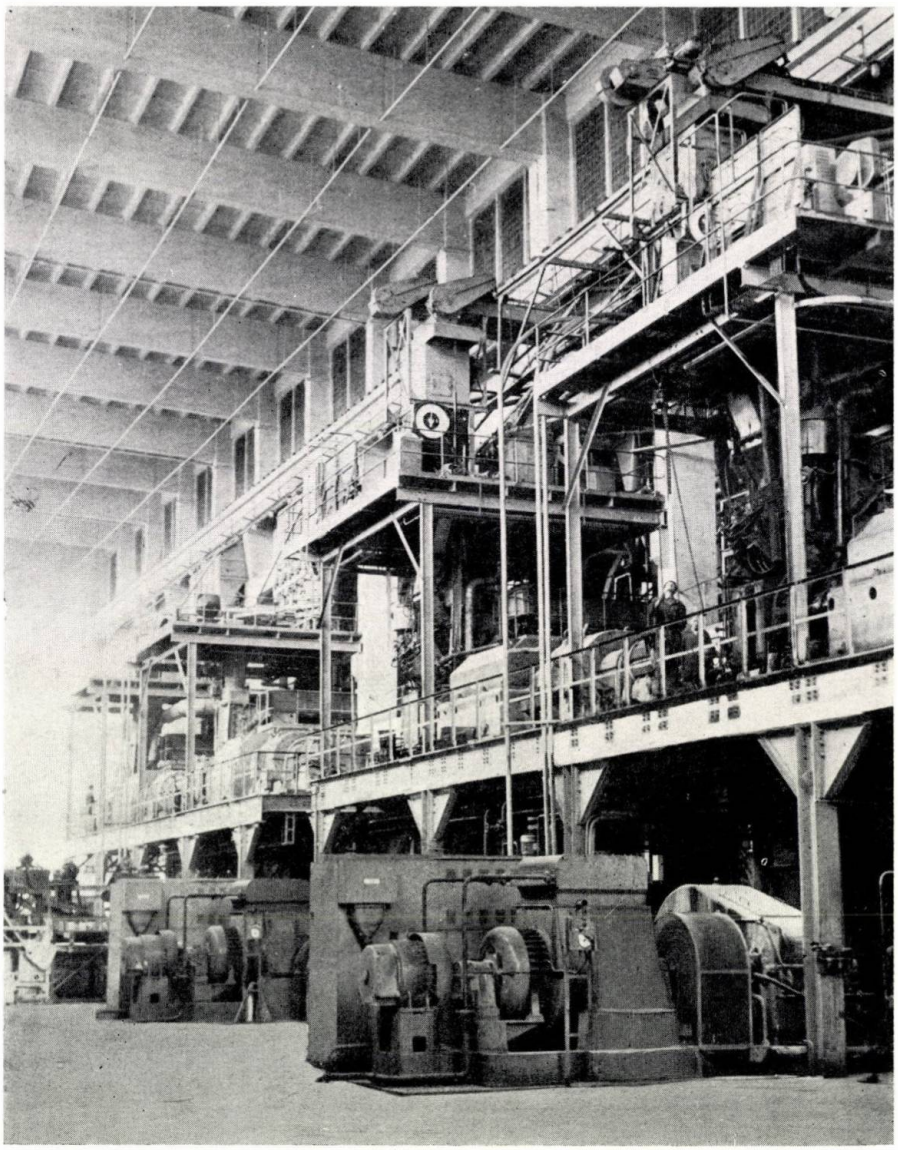
Organizația de construcții, beneficiind de existența unor clădiri pe teren, precum și de bune legături de transport, a putut, de la început, să desfășoare cu intensitate activitatea sa. Datorită înzestrării cu mecanisme de mare productivitate, folosind utilaje, ca elevating-grader, excavatoare, buldozere, screpere, benzi transportoare în mare număr, pompe pentru transportul la distanță al betonului, o macara-turn, constructorul a putut accelera mult ritmul construcțiilor, mai ales dacă ținem seamă de faptul că s-au executat într-un timp scurt 495 300 m³ terasamente, din care s-au transportat 370 700 m³, s-au turnat 51 000 m³ betoane, din care 33 000 m³ beton armat, s-au amplasat 5,1 km cale ferată, 11,5 km canalizări de beton, 28 km conducte de apă, s-au săpat 19 puțuri de mică adîncime și 7 puțuri de mare adîncime, s-au făcut 800 m³ zidărie de cărămidă, 120 000 m² zugrăveli cu vinacet și 100 000 m² vopsitorii cu ulei și alchidal, s-au pozat 25 000 m² geamuri.

De asemenea, găsind pe șantier o hală cu o mică centrală termică, s-a putut organiza un atelier de prefabricate, ceea ce a dat posibilitatea să se realizeze un număr mare și destul de variat de prefabricate din beton, cum sînt 310 stîlpi, 7 410 m² ferestre, 35 000 de plăci pentru ședuri.

Mai amintim faptul că s-au folosit de asemenea arce de beton precomprimat, care au fost pretensionate pe șantier, precum și grinzi de beton pretensionate la cele două estacade care leagă hala de fabricație de depozitul de produse finite.

O lucrare deosebit de grea și pe care constructorul a executat-o rapid și fără nici un fel de accidente umane o constituie asamblarea și montarea șarpantei metalice a acoperișului halei, care, singură, a cîntărit 2 500 t.

Fig. 2. Secția de amestecare.



Trebuie să menționăm în mod deosebit destoinicia și rapiditatea cu care montorii de la Întreprinderea de montaje-București au montat utilajele și conductele tehnologice. În general se poate considera că ritmul pe șantier a fost deosebit de activ și a permis realizarea și intrarea în funcțiune a uzinei la un interval scurt.

Depozitarea materiilor prime și pregătirea lor în vederea fabricării amestecurilor

Materiile prime solide — cu excepția negrului de fum — sînt depozitate într-o clădire avînd două rampe de descărcare, una pentru vagoane și alta pentru camioane. Materiile prime sînt încărcate pe rampă în paleți; aceștia sînt transportați în depozit cu ajutorul electrostivuitoarelor cu furcă și stivuiți. De la depozitul de materii prime, paleții cu materiale (în greutate de 1—1,5 t) sînt transportați cu electrostivuitoare în hala de fabricație.

Negrul de fum vine în vagoane-conteinere special construite, proprietatea uzinei, este descărcat prin guri de descărcare pe două transportoare așezate într-un canal sub calea ferată. Cu ajutorul

unui sistem de transportoare înclinate, al unor elevatoare cu cupe, prin valve acționate pneumatic, negrul de fum este adus în silozuri pe la partea lor superioară.

Din silozuri, negrul de fum este dus spre buncărele de depozitare care alimentează malaxoarele pentru amestecuri intermediare printr-un alt șir de elevatoare și transportoare. Întregul sistem de depozitare și vehiculare a negrului de fum este comandat de la o cameră de comandă, cu ajutorul unor întrerupătoare și butoane, silozurile și buncărele de depozitare din secția amestecare fiind prevăzute cu indicatoare de nivel pentru « plin » sau « gol ».

Baloții de cauciuc natural de formă regulată se descristalizează într-o instalație cu curenți de înaltă frecvență. Această instalație este formată din generatoare de curent, și cu ajutorul unui transportor baloții trec pe rînd prin fiecare generator, unde sînt supuși curentului de înaltă frecvență; întregul proces durează 27 min, în loc de 24 de ore cît durează în instalațiile cu abur.

Fabricarea amestecurilor

Pentru realizarea diferitelor amestecuri necesare garniturilor de pneuri se folosește metoda în două faze. Într-o primă fază se obține amestecul intermediar compus din cauciucuri, negru de fum, plastifianți și ceilalți ingredienți, exclusiv agenții de vulcanizare. În faza a doua se amestecă compoziția obținută în prima fază cu agenții de vulcanizare.

Malaxoarele tip Bambury servesc la obținerea tuturor amestecurilor intermediare și la obținerea amestecurilor finale.

a) Malaxoarele de amestecuri intermediare au o turație de 40 rot/min, o capacitate utilă a camerei de amestecare de circa 150 l; șarjele sînt prevăzute a fi elaborate în 3 min, ajungîndu-se la o temperatură de 120—150°C.

În practică, însă, a trebuit să se mărească întrucîtva timpul de prelucrare în vederea unei mai bune omogenizări a amestecurilor prin două coborîri ale pistonului, în locul uneia, prevăzută în proiect.

Au fost necesare multe luni de activitate de cercetare, de modificări de părți de instalație sau de schimbare completă a unora, ca injectoarele, pentru ca toate instalațiile de alimentare a malaxoarelor să funcționeze corespunzător.

b) Șarja de amestec primar se descarcă, după deschiderea malaxorului, în extruderul-peletizor, a cărui funcționare este coordonată cu cea a malaxorului corespunzător; aici se termină omogenizarea amestecului, care este debitat sub forma unor granule. Granulele, cu ajutorul instalației complexe de transport pneumatic, sînt aduse în distribuitorul de granule și dirijate spre buncărele de depozitare.

c) Malaxoarele de amestecuri finale au aceleași caracteristici ca și cele ale amestecurilor primare, cu deosebirea că turația axelor melcate este de 30 rot/min.

d) De la malaxoarele de amestecuri finale șarjele cad prin burlane pe valțuri. După prelucrare pe valțuri cu ajutorul unor benzi transportoare fîșiile de amestec alimentează liniile de gumare a cordului, extruderile pentru benzile de rulare, calandrele pentru șapaje sau linia de camere de aer.

Comenzile automate ale dozării în cele două faze de amestecare ca și de vehiculare a granulelor compozițiilor primare sînt concentrate într-o cameră de comandă. Fiecărui malaxor de amestecuri intermediare, de amestecuri finale și sistemului de transport al granulelor le corespunde cîte un panou centralizator al comenzilor, care dispune de becuri de semnalizare și prin care se pot urmări dozarea și vehicularea fiecărui ingredient de la buncărele de depozitare pînă la malaxor, timpul și temperatura de malaxare, închiderea și deschiderea gurilor malaxorului, precum și blocarea sistemului în cazul unei erori de dozare.

Pregătirea elementelor componente ale anvelopei

Fabricarea benzii de rulare. Linia de profilare a benzii de rulare se compune dintr-un extruder, la care se profilează baza benzii de rulare, un extruder pentru coama benzii de rulare, care pot funcționa și independent, putîndu-se astfel realiza banda de rulare și dintr-o singură bucată. Banda obținută și marcată cu detaliile de identificare trece la un calandru cu trei role, unde i se aplică perna protectoare. Banda de rulare răcită trece prin dispozitivul automat de tăiat transversal, de unde, cu ajutorul unor transportoare, trece prin dispozitivul de cîntărire, benzile corespunzătoare fiind încărcate în cărucioare.

Cărucioarele cu benzi sînt duse fie direct la linia de mașini de asamblat anvelope din pliuri simple, fie la mașinile de îmbinat benzi, de unde sînt încărcate pe un conveier cu lanț, care trece prin fața și în imediata apropiere a mașinilor de asamblat anvelope din completuri.

Întreaga linie de profilare a benzii de rulare este comandată de la un pupitru.

Pregătirea textilelor și a taloanelor. Linia de impregnare și de gumare a cordului este compusă dintr-o serie de dispozitive de derulare, de îmbinare, de tensionare și de centrare a cordului, din băile de impregnare în două faze, din uscătoare, din calandre cu trei role, dintr-o instalație specială pentru termoetirarea cordului poliamidic și din electropalane pentru transportul rolelor de cord.

Linia de impregnare și de gumare a cordului poate funcționa fie în întregime, fie că sectorul de impregnare funcționează independent de cel de gumare, sau invers. În fiecare sector sînt prevăzute coordonarea automată a turației tuturor motoarelor și reglarea automată a tensiunii cordului care se desfășoară. Fiecare dispozitiv al liniei care necesită o reglare a vitezei este prevăzut cu un motor de curent continuu, care este alimentat de un grup motor-generator de putere adecvată. Comenzile sînt concentrate la un pupitru

prevăzut cu becuri semnalizatoare și împreună cu aparatele de măsură, înregistratoare și înregistratoare-regulatoare sînt montate în camera de comandă, iar distanța dintre rolele fiecărui calandru se reglează automat cu ajutorul unui dispozitiv cu raze β, emise de o sursă radioactivă.

Tăierea rolelor de textile gumate se execută la mașini automate de tăiat în diagonal, care sînt alimentate cu role de textile de la sectorul calandrelor. Unghiul de tăiere a rolei de textile, lățimea pliului, numărul de tăieri sînt fixate pe un panou de comandă.

Atelierul de confecționat taloane este compus din: mașini pentru montarea pe bobine a sîrmei livrate în colaci, agregate pentru gumarea sîrmei, formate fiecare din extruder, răcitor, compensator, și din mașina de bobinat; mașini pentru tăiat pînze pentru taloane, pentru înfășurat taloane, mașini pentru introducerea umpluturii de talon și învelirea taloanelor cu pînză întăritoare.

Asamblarea anvelopelor din elemente componente

a) Un transportor aerian transportă rolele de textile de la sectorul de depozitare fie la mașinile de confecționat din pliuri individuale, fie la mașinile de preasamblare a pliurilor în completuri.

b) Asamblarea anvelopelor se efectuează la agregate moderne, care sînt instalate în partea centrală a halei de fabricație.

Un conveier aerian cu duble căi, de ducere și întoarcere, permite transportul anvelopelor crude de la fiecare agregat de asamblare la mașinile de consolidat banda de rulare și la cele de vopsit anvelope crude, de unde ele se încarcă pe conveierele care alimentează presele de vulcanizare.

c) În sistemul de asamblat anvelope din completuri, asamblarea se face în două faze. Prima fază de asamblare a două, trei sau patru pliuri individuale în completuri se execută la mașinile de preasamblat.

Mașinile de asamblare din completuri funcționează pe un sistem semiautomat, iar anvelopele crude se transportă, cu ajutorul unei benzi, la masa de control și la mașinile de vopsit anvelope crude, de unde conveierele duc spre presele de vulcanizare.

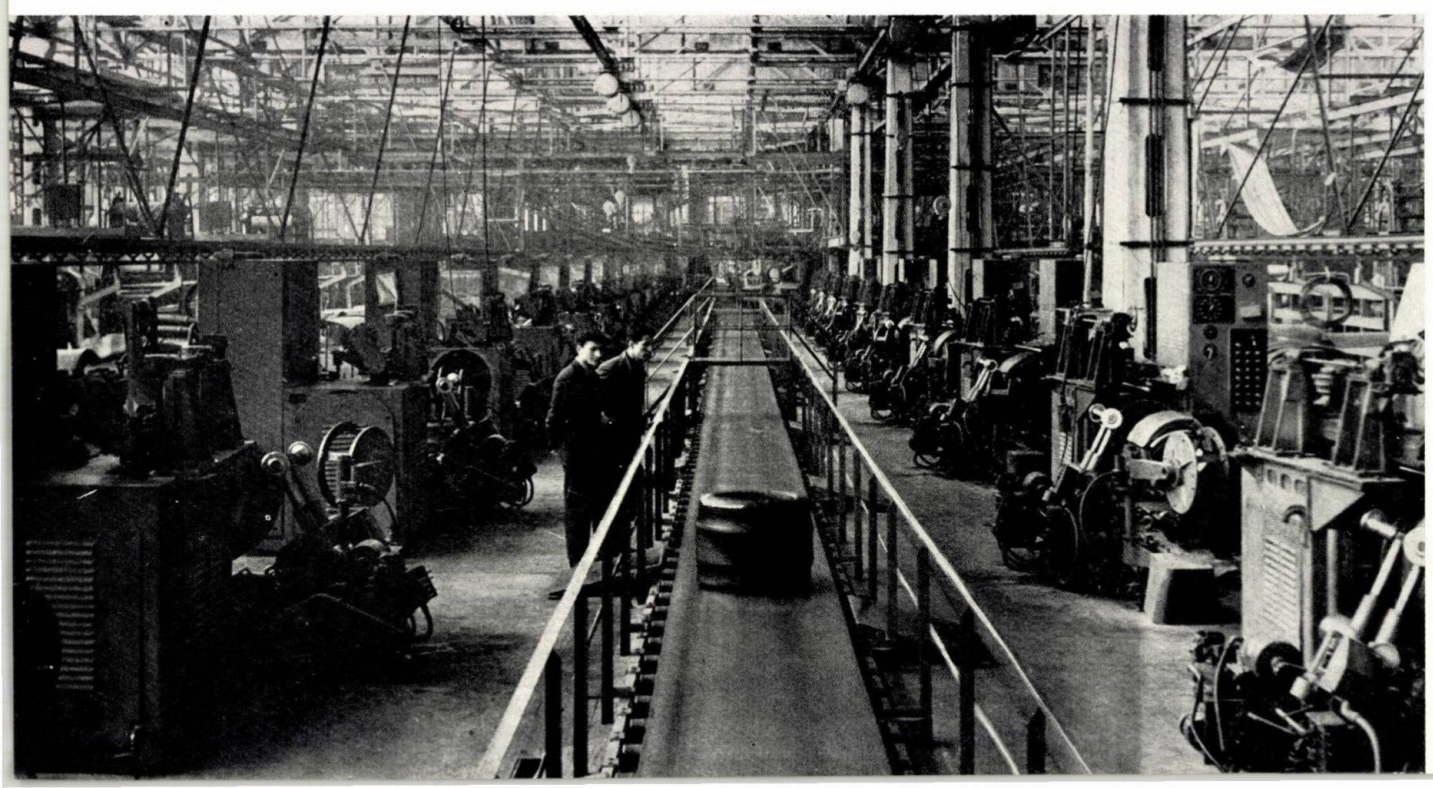
Vulcanizarea anvelopelor

Sectorul de vulcanizare anvelope se compune din prese de 40, 50 și 75″, de tip Bag-O-Matic. Fiecare grup de prese este deservit de un conveier aerian special, conectat de sistemul de comenzi automate ale fiecărei prese.

Fiecare presă de vulcanizat are dispozitivele ei de control al ciclului de vulcanizare și al temperaturii care comandă funcționarea automată în următoarea succesiune:

— preformarea cu abur sau aer; în același timp are loc și închiderea lentă a presei cu suprapunerea celor două semimatrițe;
— vulcanizarea cu abur introdus prin dom;
— introducerea de apă supraîncălzită în diafragmă;
— introducerea de apă rece în diafragme;
— evacuarea fluidului din dom;
— răcirea cu apă a domului;
— deschiderea presei;
— desprinderea anvelopei din matriță în același timp cu ieșirea diafragmei din anvelopă;
— descărcarea anvelopelor vulcanizate din presă.

Fig. 3. Secția de asamblare a anvelopelor.



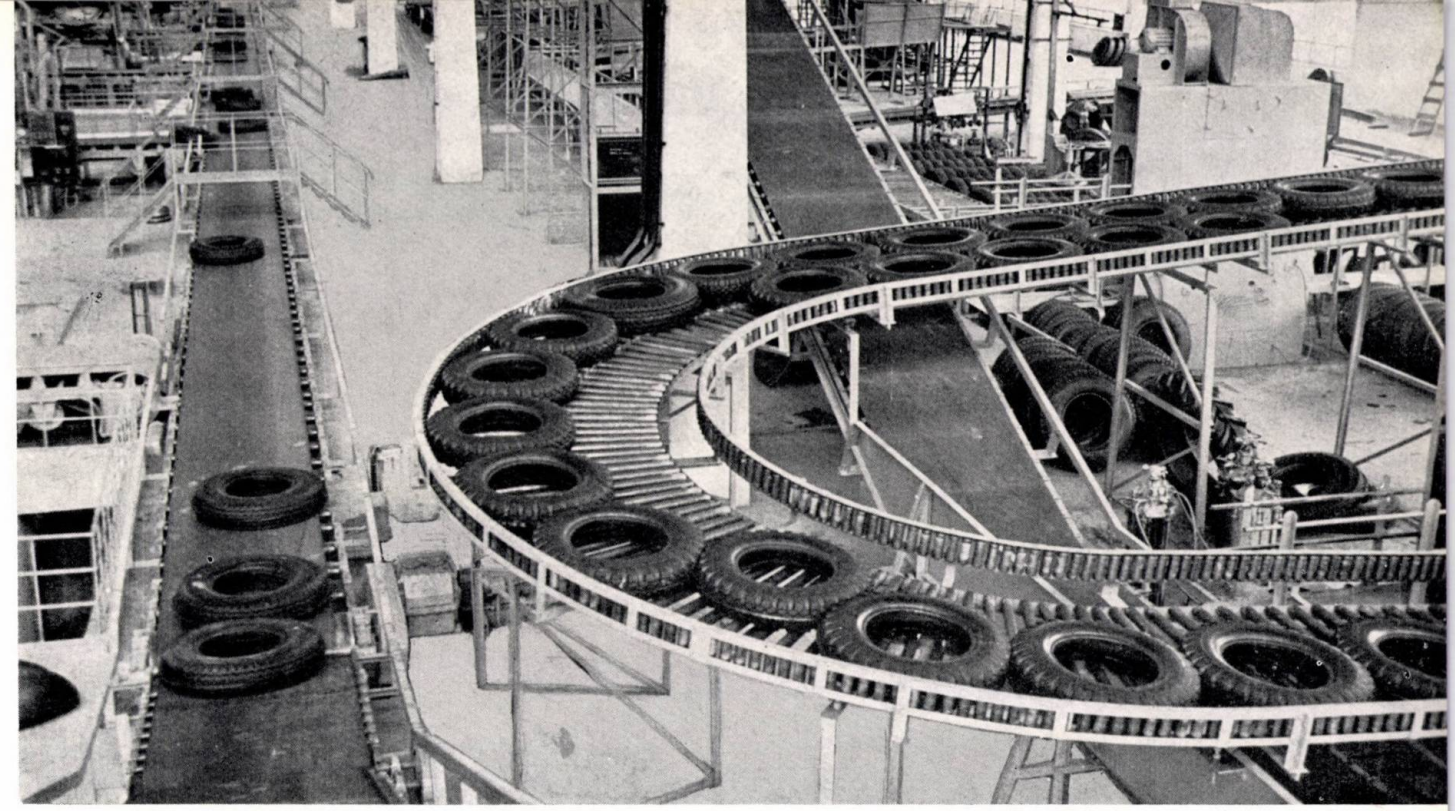


Fig. 4. Secția de finisare a anvelopelor.

Finisarea anvelopelor

Sectorul de finisare se compune din mașini pentru controlul anvelopelor, mașini pentru finisarea exterioară și pentru reparații și este înzestrat cu un sistem complex de transportoare, care permite transportul anvelopelor la și de la fiecare mașină în parte și, în final, la depozitul de produse finite în interiorul uneia dintre estacade care leagă hala de fabricație de acest depozit.

Fabricarea camerelor de aer, a benzilor de jantă și a diafragmelor

Sectorul de fabricare a camerelor de aer, a benzilor de jantă și a diafragmelor se întinde pe toată lungimea halei.

a) Amestecul de camere de aer, obținut la unul dintre malaxoarele de amestecuri finale și tras în foi, este adus, în paleți, la o baterie de două valțuri. Fîșia de amestec de la al doilea valț este condusă pe o bandă transportoare la pîlnia de alimentare a unui extruder, prin care se profilează tubul de cameră. Agregatul se continuă pe urmă cu benzi transportoare care duc tubul profilat la o balanță diferențială, la o baie de răcire, la dispozitivul pentru găurire și aplicare a valvei, la o stropire cu talc în exterior, la tăierea în lungime cu ajutorul unui cuțit rotativ. Aceste lungimi de camere se depozitează pe cărucioare tip registre, care sînt duse cu electrotractoare la mașinile de îmbinat camere. Aparatajul de comandă este conectat la un pupitru ale cărui butoane permit pornirea, oprirea, accelerarea și decelerarea extruderului și ale transportoarelor.

Mașinile de îmbinat camere realizează operațiile de retăiere cu ajutorul unor cuțite încălzite electric și de încheiere a celor două capete ale camerei. Camera crudă astfel pregătită este transportată cu ajutorul unui conveier cu tăvi spre sectorul de vulcanizare.

Camerele crude îmbinate, prevăzute cu valve, sînt consolidate la îmbinare, umflate pe dispozitive de preformare și încărcate în presele de vulcanizare. Presele sînt înzestrate cu dispozitive automate de control al ciclului de vulcanizare.

Camerele vulcanizate sînt transportate pe un conveier la bazinul cu apă pentru controlul etanșeității. Camerele care răsuflă sînt trimise la reparație, cele bune sînt dezumflate, valvele sînt îndoite și, după control, transportate de-a lungul estacadei spre depozitul de produse finite.

b) Amestecul pentru benzi de jantă este tras în fîșii și extrudat la aceleași utilaje ca și amestecul pentru baza valvei. El este transportat spre sectorul de vulcanizare; după vulcanizare benzile sînt debavurate, găurite și transportate cu conveierul spre depozitul de produse finite.

c) Amestecul de butil-cauciuc pentru diafragme, obținut la un malaxor de amestecuri finale, se trage în foi, se preîncălzește la valț și se profilează la extruderul de pe linia de camere de aer.

Profilatele de diafragme se îmbină la capete și se transportă la vulcanizare.

Laboratoarele uzinei

La uzina de anvelope « Danubiana » a fost conceput și organizat un control al fabricației în așa fel încît principalele faze de fabricație să fie controlate cu rigurozitate cu ajutorul unei aparaturi moderne.

Controlul se face în patru locuri distincte: în două laboratoare instalate chiar în incinta halei de fabricație, în laboratorul de încercări la rulaj forțat ale anvelopelor și în laboratoarele centrale. Aici este instalat de asemenea laboratorul central de cercetări în domeniul anvelopelor, care are menirea să dezvolte procedee noi de fabricație, compoziții noi de anvelope, utilaje noi.

a) Laboratorul de control al amestecurilor din secția de amestecare are drept scop controlul calității amestecurilor. Se controlează aici: ring-modulul, greutatea specifică, gradul de prevulcanizare (scorcing) și plasticitatea amestecurilor. De asemenea se urmărește și plasticitatea cauciucului natural plastifiat. Laboratorul este înzestrat cu:

— prese de vulcanizat acționate hidraulic, încălzite electric, cu dispozitive de control și înregistrare a temperaturii;

— aparate pentru determinarea modulului, plastometre Mooney, Defo, plastometre rapide Wallace și aparate pentru determinarea greutăților specifice.

b) Laboratorul de control al textilelor este situat în apropierea secției de impregnare a cordului și controlează în producția curentă și în mod rapid:

— grosimea rețelelor de cord gumat cu micrometre manuale;

— greutatea rețelelor de cord gumat cu ajutorul unor cîntare;

— alungirea procentuală a cordului gumat cu ajutorul unui dinamometru, cu funcționare automată.

c) Laboratoarele centrale cuprind:

— laboratorul pentru amestecuri înzestrat cu valțuri, malaxoare, calandre, extrudere, prese și autoclave de vulcanizat;

— laboratorul de încercări fizico-mecanice, înzestrat cu plastometre, microdurometre, aparate pentru măsurarea punctului de casanță, a rezilienței, pentru măsurarea îndoirii sîrmei de talon, îmbătrînirii, deformației, remanenței, tracțiunii, flexiunii, aderenței statice, abraziunii, compresiunii repetate;

— laboratorul de textile, înzestrat cu aparatură pentru controlul fineței în deniers, al cordului, al tracțiunii, al umidității, al torsiunii și al alungirii, răsucire-cablare;

— laboratorul de control al anvelopelor cu raze X;

— laboratorul de microscopie electronică și de microfotografie;

— laboratorul fizico-chimic înzestrat cu aparatura necesară analizelor chimice și cu spectrometre pentru infraroșu și ultraviolet, precum și cu aparate pentru analize cromatografice.

d) Laboratorul de încercări la rulaj forțat al anvelopelor cuprinde:

— mașini de încercat la rulaj forțat al anvelopelor la sarcini de 2 000, 5 000 și 15 000 kg, a căror funcționare se urmărește la un tablou de comandă;

— mașini pentru încercat la șoc și la compresie;

— mașini pentru verificarea echilibrului anvelopelor.

Controlul cantității de semifabricate și de produse finite

Fabricația garniturilor de anvelope este prevăzută cu un sistem înregistrator și însumator orar și la opt ore a următoarelor cantități produse: numărul șarjelor produse la malaxoarele de amestecuri finale, numărul sutelor de metri de cord gumat realizate, numărul de anvelope crude confecționate, numărul de anvelope vulcanizate, numărul de camere crude ieșite de la extruder, numărul de camere vulcanizate de diferite dimensiuni.

Formarea personalului

O uzină de amploarea uzinei de anvelope « Danubiana » cu instalațiile ei moderne a pus în fața organelor de conducere probleme serioase de formare a cadrelor. Pe de altă parte, existența unei industrii mai vechi de anvelope și politica de perspectivă adoptată de Ministerul Industriei Petrolului și Chimiei în acest domeniu au permis rezolvarea, în general, satisfăcătoare a acestei probleme. Pentru înzestrarea cu cadre superioare de specialitate a fost transferat la uzina « Danubiana » un număr de ingineri de la uzina « Victoria » — Florești. Pentru asigurarea cu cadre medii au fost organizate, în sistemul de școli al ministerului, cursuri cu o durată de 2—3 ani, pentru formarea de maiștri chimiști, maiștri mecanici și maiștri electricieni. De asemenea, au fost transferați maiștri mecanici, electricieni și de ATM din diferite uzine ale țării.

Pentru asigurarea muncitorilor calificați, în perioada 1959—1962 au fost organizate școli profesionale de trei ani, școli tehnice de doi ani și cursuri de calificare de șase luni în cadrul uzinei, care au promovat un număr de aproximativ 1 000 de muncitori, care au făcut o practică de mai multe luni, la început în uzinele « Victoria » — Florești, și apoi chiar în uzina « Danubiana ».

Pentru cadrele de toate nivelurile, în cursul anului 1963 au început cursuri de specializare care funcționează în uzină. Aceste cursuri vor continua și în viitor, ducînd la pregătirea tot mai temeinică a salariaților necesari unei uzine de amploarea acesteia și care trebuie să producă curînd un milion de anvelope, așa cum prevede proiectul și, prin extindere, să se poată dezvolta în continuare.

Întregul colectiv al uzinei are mîndria că în această parte a țării s-a realizat, conform indicațiilor conducerii Partidului Muncitoresc Romîn, o industrie modernă de anvelope, care asigură în cea mai mare parte transporturile și agricultura țării noastre și este hotărît să dezvolte mai departe industria de anvelope.

UZINA DE ANVELOPE

Danubiana

BUCUREŞTI PRELUNGIREA ŞOS. OLTENIŢEI Nr 181
RAIONUL N.BALCESCU TELEX Nr. 276

PRODUCE :

ANVELOPE ŞI CAMERE DE AER

PENTRU AUTOCAMIOANE·AUTOBUZE·TROLEIBUZE·TRACTOARE

Un aspect de la Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești. În ultimul plan în dreapta blocul reactor-regenerator pentru dehidrogenarea butanului.

DIRECȚII DE CHIMIZARE ÎN R.P.R.

A. S. Banciu

În Republica Populară Romînă, pe baza materiilor prime, precum și a politicii de industrializare duse, se constată — mai evident decît în alte țări — că petrochimia s-a dezvoltat cu o amploare deosebită și a devenit pivotul industriei chimice organice. Mai mult, se observă cum petrochimia antrenează într-o dinamică ascendentă și extrem de vie chiar și sectoarele clasice ale chimiei anorganice, cum sînt produsele clorosodice, în timp ce producția de îngrășăminte chimice cu azot a devenit unul dintre sectoarele de bază ale producției petrochimice.

Cu excepția îngrășămintelor cu fosfor, a carbidului și a cîtorva domenii de importanță mai mică, toate celelalte ramuri de producție ale industriei anorganice sînt legate tot mai strîns de producția petrochimică.

Sectorul petrochimic cuprinde astfel îngrășămintele chimice cu azot (azotat de amoniu, uree, soluții amoniacale), acetilena, olefinele, aromatele și pe baza acestora întreaga producție în continuă extindere a materialelor plastice, cauciucului sintetic, fibrelor sintetice, solvenților, intermediarilor, detergenților, insecticidelor etc.

Încă înainte de ultimul război mondial, în Romînia s-au obținut unele succese din punct de vedere industrial și chiar tehnologic. Astfel, în anul 1936 s-a construit la Tîrnăveni prima instalație din Europa pentru fabricarea amoniacului sintetic pe bază de metan, procedeu care a fost aplicat în anul 1943 și la Făgăraș, iar de atunci în întreaga industrie de îngrășăminte chimice cu azot din țara noastră.

La Uzinele chimice—Copșa-Mică s-a realizat în anul 1941 prima instalație din lume pentru fabricarea formaldehidei prin procedeul de oxidare directă a metanului, instalație care funcționează și acum, deși în prezent ea este concurată și depășită de procedeul fabricării formaldehidei prin oxidarea catalitică a alcoolului metilic, care, la rîndul lui, se obține din metan.

În cele ce urmează se va face o prezentare generală a direcțiilor de chimizare din R.P.R., precum și a perspectivelor imediate care cuprind dezvoltarea continuă a principalului sector — petrochimia.

A. Chimizarea metanului

a) *Îngrășămintele cu azot*

Se poate afirma că principala linie de chimizare a metanului în R.P.R. duce spre fabricarea de îngrășăminte chimice cu azot. Metanul furnizează hidrogenul, care în combinație cu azotul din aer duce la amoniac, materie de bază în fabricarea îngrășămintelor chimice cu azot, și, în special, a azotatului de amoniu și a ureei.

În R.P.R., la fabricarea amoniacului din metan se folosesc două procedee: unul de cracare a metanului cu vapori de apă, care se aplică la Combinatul chimic — Făgăraș, Combinatul chimic — Victoria și se va aplica la Combinatul de îngrășăminte — Turnu-Măgurele, iar al doilea, prin oxidarea parțială a metanului, procedeu care se utilizează la Combinatul de îngrășăminte cu azot — Piatra-Neamț și se va folosi în curînd la Combinatul chimic — Craiova.

La primul procedeu consumul tehnologic de metan pentru o tonă de amoniac este de 650 m³, la care trebuie să se adauge încă aproximativ 450 m³ metan ca sursă calorică. Consumul de energie electrică este de circa 820 kWh.

La procedeul de oxidare parțială a metanului consumul total de metan pentru tona de amoniac este de numai 870 m³, dar, în schimb, consumul de energie electrică este mai mare, ajungînd la 1 700 kWh.

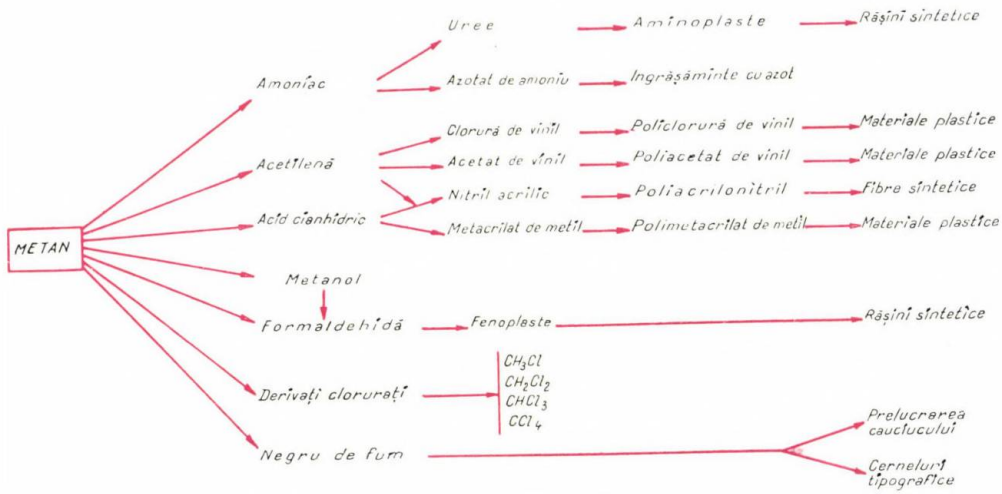


Fig. 1. Direcţiile principale de chimizare a metanului.

Fiecare dintre aceste procedee are avantajele sale. În localităţile cu energie electrică ieftină este indicat procedeul de oxidare parţială, iar în regiunile unde ea nu este disponibilă la preţ scăzut, este de recomandat procedeul de cracare cu vapori de apă.

Amoniacul obţinut prin oricare dintre cele două procedee menţionate se foloseşte mai departe pentru fabricarea acidului azotic, iar prin combinarea acestuia cu o altă cantitate de amoniac se ajunge la azotat de amoniu:

$$\text{metan} \xrightarrow{\text{aer}} \text{amoniac} \xrightarrow{O_2} \text{acid azotic} \longrightarrow \text{azotat de amoniu}$$

În noile combinate de îngrăşăminte chimice cu azot s-a trecut la capacităţi mari de producţie. Astfel, Combitatul chimic — Făgăraş va asigura o producţie de 100 mii t azotat de amoniu/an, Combinatul de îngrăşăminte cu azot—Piatra-Neamţ 210 mii t azotat de amoniu şi în plus 20 000 t uree, Combinatul de îngrăşăminte — Tîrgu-Mureş 150 mii t azotat de amoniu, iar la Combinatul chimic — Craiova cele 200 mii t amoniac vor asigura o producţie de 300 mii t azotat de amoniu şi 100 mii t uree. La Combinatul de îngrăşăminte — Turnu-Măgurele, unde se vor fabrica îngrăşăminte complexe, fabrica de amoniac are o capacitate de 200 mii t şi va asigura îngrăşăminte cu elementul fertilizant azot (amoniac, azotat de amoniu) care se vor prelucra cu cele care conţin fosfor şi potasiu.

Tabela 1 *

Capacitatea de producţie, t/an	Productivitatea, t/an/om	Preţul de cost, %
50 000	100	100
100 000	220	63
200 000	585	59

* Datele din tabelele 1, 2 şi 3 sînt prezentate după lucrarea: M. Florescu, Reducerea preţului de cost în industria chimică, Probleme economice, nr. 6, 1963.

În dezvoltarea industriei de îngrăşăminte chimice capacitatea eficientă a instalaţiilor de amoniac a fost amplu studiată, în special în ceea ce priveşte asigurarea unei productivităţi mai mari şi a unui preţ de cost mai scăzut. Legătura dintre aceşti factori este dată în tabela 1.

Din tabela 1 se poate vedea că un muncitor produce într-o instalaţie cu o capacitate de 100 mii t/an de două ori mai mult decît într-una de 50 mii t şi de aproape şase ori mai mult la o capacitate de 200 mii t/an. Amoniacul fabricat din gaze naturale costă aproximativ cu 33% mai puţin decît costă cel provenit de la cocserii.

b) *Acetilena*

O altă linie importantă de chimizare a metanului este spre fabricarea acetilenei.

Valorificarea metanului spre acetilenă se face în ţara noastră atît prin procedeul cracării electrice cît şi prin cel al oxidării parţiale.

Primul procedeu se utilizează la Combinatul chimic — Borzeşti şi la Uzinele chimice — Rîşnov. În timp ce la Combinatul chimic — Borzeşti, acetilena este valorificată spre clorură de vinil şi, în final, la policlorură de vinil, la Uzinele chimice — Rîşnov, de la acetilenă pe linia acetaldehidă → acid acetic → acetat de vinil se obţine, în final, poliacetat de vinil.

La Uzina de fibre sintetice — Săvineşti acetilena se fabrică prin oxidarea parţială a metanului şi, reacţionînd mai departe cu acidul cianhidric (fabricat din metan cu amoniac), se obţin nitril acrilic, poliacrilonitril şi, în final, fibre sintetice melana (numite în S.U.A. orlon, iar în Franţa crilon).

La Combinatul chimic — Craiova, oxidarea parţială a metanului nu duce numai la acetilenă, ci concomitent la acetilenă şi gaze de sinteză, după reacţia:

$$3CH_4 + {}^1/_2\, O_2 \longrightarrow C_2H_2 + \underbrace{CO + 5H_2}_{\text{gaz de sinteză}}$$

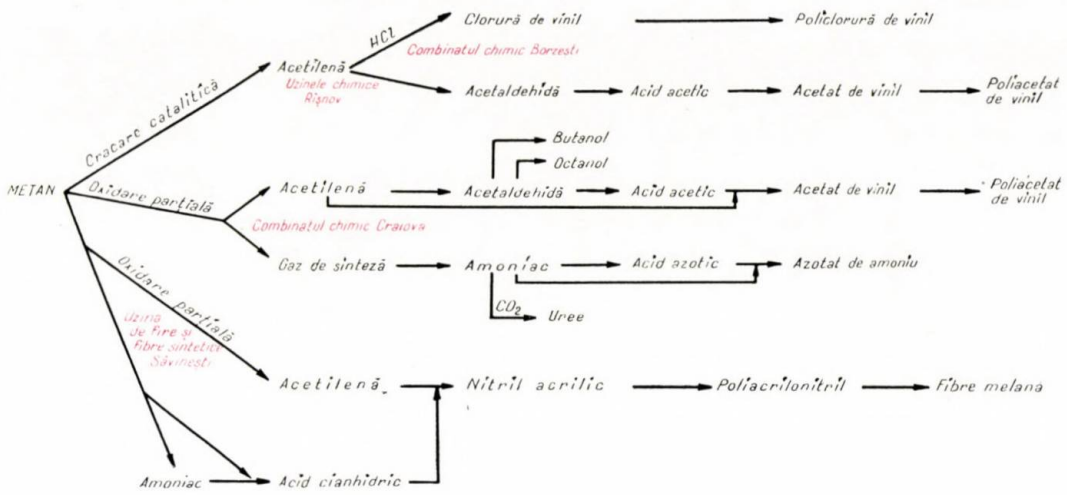


Fig. 2. Valorificarea chimică a metanului prin acetilenă.

Acetilena se valorifică în continuare după schema:

acetilenă → acetaldehidă → acid acetic → acetat de vinil → poliacetat de vinil

Conform planului de producție al Combinatului chimic—Craiova, în anul 1965 capacitatea de producție va fi de 35 mii t acetilenă, din care vor rezulta 20 000 t acid acetic și 20 mii t acetat de vinil. De la acetaldehidă se trece și spre fabricarea butanolului și octanolului.

Gazele de sinteză care rezultă o dată cu acetilena, prin reacția menționată, se vor valorifica pe linia amoniac → acid azotic → azotat de amoniu. Din amoniac se va fabrica, prin combinarea acestuia cu bioxid de carbon, uree.

Cele 320 mil. m³ gaze de sinteză obținute la Combinatul chimic—Craiova vor asigura o producție de 200 mii t amoniac, din care se vor produce 300 mii t azotat de amoniu și 100 mii t uree.

c) *Acidul cianhidric*

Acidul cianhidric se obține în R.P.R. din metan și amoniac prin procedeul Andrusow. El se fabrică la Uzina Copșa-Mică și la Uzina de fibre sintetice—Săvinești.

La Copșa-Mică acidul cianhidric reacționează cu acetonă și apoi cu alcool metilic pentru a se obține metacrilat de metil și polimetacrilat de metil, prezentat în comerț sub denumirea de « Stiplex » (sticlă organică — plexiglas).

La Uzina de fibre sintetice — Săvinești din metan se obțin, pe de o parte, acetilenă, pe de altă parte, în prezența amoniacului, acid cianhidric. Prin reacția dintre acetilenă și acid cianhidric rezultă nitril acrilic, prin polimerizarea căruia se obține poliacrilonitril, iar filarea acestuia duce la fibrele melana.

d) *Formaldehida și metanolul*

În trecut formaldehida se fabrica la noi în țară numai prin distilarea uscată a lemnului la instalația de la Margina, Reșița. După cum s-a mai arătat, în anul 1941 s-a realizat la Copșa-Mică prima instalație pentru fabricarea formaldehidei prin oxidarea directă a metanului în prezența catalizatorilor — oxizii de azot.

Cu toate acestea procedeul de fabricare a formaldehidei din metanol — obținut tot din metan — nu a fost neglijat. Mai mult, prin perfecționările care i s-au adus s-a constatat că prezintă indici tehnico-economici superiori, și de aceea o uzină modernă pentru fabricarea formaldehidei din metanol a fost construită la Combinatul chimic — Victoria, cu o capacitate de 40 000 t/an și care va putea fi mărită în final la 85 000 t/an. Calculele făcute pentru formaldehida de la Copșa-Mică (capacitate 885 t/an) și cea de la Combinatul chimic — Victoria (capacitate inițială de 37 000 t/an) arată o creștere a productivității pentru Combinatul Victoria de opt ori și o scădere a prețului de cost de la indicele 100 la 15.

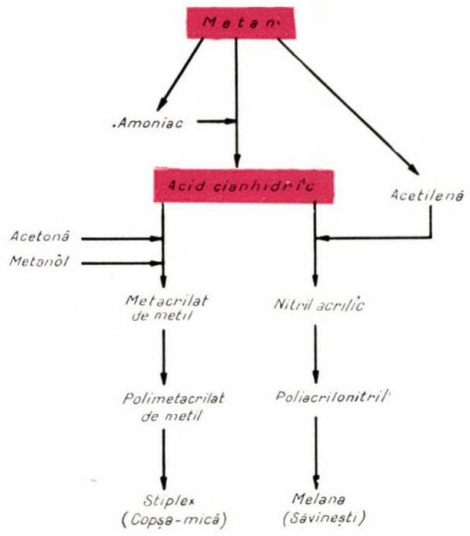


Fig. 3. Chimizarea acidului cianhidric.

e) *Derivații clorurați ai metanului*

Chimizarea metanului pentru obținerea derivaților clorurați, întrebuințați în special ca solvenți, se efectuează la Uzinele chimice — Turda și la Combinatul chimic — Borzești.

Prin clorurarea metanului se poate obține un amestec de produse clorurate, și prin acțiunea diferiților catalizatori se poate obține o pondere mai mare a unuia față de ceilalți. Reacția de bază, schematizată, este următoarea:

$$CH_4 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow CH_2Cl_2 \rightarrow CHCl_3 \rightarrow CCl_4.$$

În final, diferitele produse clorurate sînt separate și purificate: clorura de metil, clorura de metilen, cloroformul și tetraclorura de carbon.

Între derivații clorurați, care au la bază doi atomi de carbon, tricloretilena și, mai ales, percloretilena au utilizări importante. Față de procedeul vechi și greoi de fabricație care se mai folosește și astăzi în unele țări (R.F.G.) după reacția în cinci trepte:

$$\underset{\text{carbid}}{CaC_2} \rightarrow \underset{\text{acetilenă}}{CH{\equiv}CH} \rightarrow \underset{\text{dicloretan}}{CHCl_2{-}CHCl_2} \rightarrow \underset{\text{tricloretilenă}}{CHCl{=}CCl_2} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{pentacloretan}}{CHCl_2{-}CCl_3} \rightarrow \underset{\text{percloretilenă}}{CCl_2{=}CCl_2}$$

la Combinatul chimic — Borzești se aplică un procedeu modern prin clorurarea directă a metanului, materie primă mult mai ieftină decît acetilena din carbid:

$$2CH_4 + 6Cl_2 \rightarrow CCl_2{=}CCl_2 + 8HCl$$

f) *Negrul de fum*

În fabricarea negrului de fum la fabricile de la Copșa-Mică, pe lîngă procedeul «canal», prin care se obține negru de fum de calitate superioară, însă cu un randament slab, s-a trecut la negru de fum de «furnal», care realizează consumuri specifice mai bune, iar pentru a se obține un negru de fum de calitate și mai bună se aplică un procedeu nou de disociere mixtă a metanului cu produse petroliere grele. Astfel, de la o producție de 657 t negru de fum fabricat în 1938 s-a ajuns la 36 650 t în 1963, din care se exportă aproximativ 2/3. În viitor se va fabrica și negru de fum de înaltă abraziune pe bază de produse petroliere.

B. **Chimizarea produselor petroliere**

O linie importantă de chimizare a produselor petroliere este aceea care utilizează gazele de la cracarea termică și catalitică a produselor petroliere medii care constituie astăzi materia primă pentru complexele petrochimice din Muntenia și Moldova. Din gazele de la cracare se separă, pe de o parte, hidrocarburile saturate propan, butan și izobutan, pentan și izopentan și, pe de altă parte, hidrocarburile olefinice cu C_2—C_5.

Prin piroliza propanului se obțin atît etilenă cît și propilenă. Propilena se folosește la fabricarea polipropilenei, a glicerinei sintetice, a alcoolilor oxo, la fabricarea nitrilului acrilic, la alchilarea benzenului pentru producerea cumenului și în ultimul timp, cu rezultate promițătoare, la fabricarea izoprenului și poliizoprenului. Etilena va avea întrebuințări și mai extinse. Din cele 35 000 t etilenă planificate să fie fabricate la Rafinăria Ploiești, se vor produce în prima etapă 24 000 t polietilenă de presiune înaltă. Altă parte a etilenei se va valorifica pe linia etilenoxid și etilenglicol. Etilenoxidul se întrebuințează în special în fabricarea substanțelor tensioactive, iar etilenglicolul la extragerea aromatelor din benzinele de reformare și la fabricarea fibrelor poliesterice. O utilizare importantă a etilenei va fi la producerea directă a acetaldehidei și a întregii game derivate din acest intermediar acizilor, alcoolilor, materialelor plastice și prin clorurare și dehidroclorurare la producerea clorurii de vinil în instalații cuplate cu procedeul din acetilenă.

Butanul se folosește la fabricarea butadienei, iar aceasta atît la fabricarea cauciucului sintetic de tip butadienă-stiren cît și la fabricarea polibutadienei.

Din fracțiunea C_5 izopentanul este materia primă pentru fabricarea izoprenului, care, în final, se va transforma în cauciuc poliizoprenic, tipul de cauciuc sintetic cu proprietăți identice cu cele ale cauciucului natural.

O sursă importantă de materii prime pentru industria petrochimică reprezintă instalațiile de reformare catalitică. La Brazi, capacitatea de prelucrare a acestei instalații este de 1 mil. t/an și se va adăuga în curînd o altă instalație la Onești, cu o capacitate de 500 mii t/an. Vor rezulta astfel cantități importante de hidrocarburi aromatice monociclice, care vor constitui o materie primă importantă pentru petrochimie în producerea fibrelor sintetice, materialelor plastice, elastomerilor, medicamentelor, coloranților etc.

O altă materie primă poate fi considerat ciclohexanul, de la care se pot obține ciclohexanol → ciclohexanonă → caprolactamă și, în final, fibre sintetice policaprolactamice numite la noi în țară relon (capron în U.R.S.S., perlon în R.F.G. și nylon-6 în S.U.A.). Așadar, este o nouă cale de a se obține aceste fibre sintetice în locul celei care se aplică în prezent la Săvinești, unde se folosește ca bază de materii prime fenolul, de la care se ajunge în prima fază la ciclohexanol, fazele următoare fiind aceleași cu cele menționate. Ciclohexanul se poate obține direct din benzină prin ultrafracționare sau prin hidrogenarea benzenului, utilizînd hidrogen rezidual de la instalația de reformare, după un procedeu realizat în R.P.R.

După cum s-a menționat, prin reformarea catalitică a benzinei se obțin benzen, toluen, xileni și etilbenzen.

Benzenul se folosește ca materie primă la fabricarea fenolului atît la Combinatul chimic — Făgăraș, unde se utilizează procedeul sulfonării, cît și la Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești, unde se aplică procedeul cumen. Benzenul se va întrebuința și la fabricarea anhidridei maleice. La Combinatul chimic — Borzești benzenul se utilizează la fabricarea unor insecticide necesare sectorului

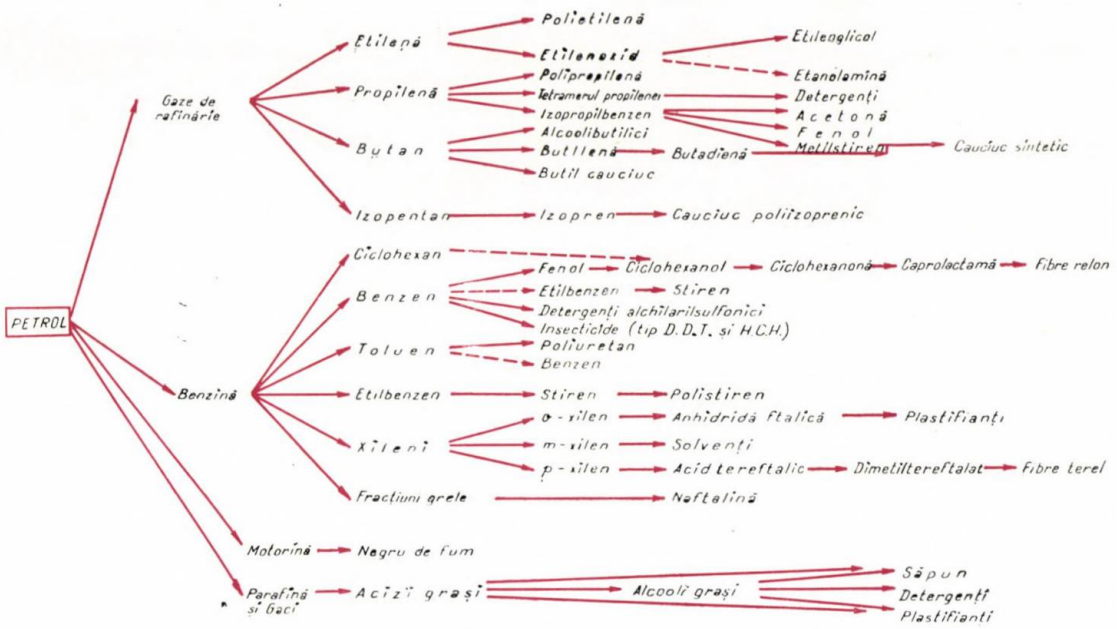


Fig. 4. Direcțiile principale de chimizare a petrolului.

agricol. Se fabrică în mod curent DDT, 2,4-D, hexaclorciclohexan, iar la Făgăraș a început de curînd fabricarea insecticidului Dibutox etc.

Toluenul este un intermediar în fabricarea coloranților și medicamentelor, și de la el se poate ajunge cu ușurință la acid benzoic și la benzoat de sodiu. De asemenea, toluenul, prin procedeul de dezalchilare, poate fi folosit la fabricarea benzenului, atunci cînd cererea pentru benzen este mare și există toluen disponibil. Utilizarea în producerea directă a fenolului și caprolactamei și indirectă a acidului tereftalic va ridica valoarea de întrebuințare a toluenului.

Din xilenul brut care rezultă se separă cei trei izomeri, dintre care *o*-xilenul se folosește la fabricarea anhidridei ftalice, *m*-xilenul ca solvent, iar *p*-xilenul la fabricarea acidului tereftalic și la obținerea fibrelor poliesterice teron (numite tergal în Franța, terilenă în Anglia). Prin izomerizarea *m*-xilenului se va mări potențialul *o*- și *p*-xilenului, dînd o valorificare mai ridicată acestui produs.

Deși stirenul se fabrică în cele mai multe țări din benzen și etilenă, obținîndu-se în prima fază etilbenzen, în instalațiile de reformare catalitică din țara noastră rezultă, pe lîngă benzen, toluen și xileni, și etilbenzen în cantități suficiente nu numai pentru a alimenta fabrica de polistiren cu o capacitate de 6 500 t/an, care a intrat de curînd în producție la Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești, dar și pentru capacitatea mărită a unității existente.

Stirenul dă prin polimerizare polistirenul cu nenumăratele sale utilizări, iar prin copolimerizare cu butadiena se obține cauciucul sintetic de tip butadien-stirenic.

Etilbenzenul se mai întrebuințează și la fabricarea insecticidelor, precum și ca intermediar în industria de coloranți și medicamente.

Fracțiunile grele ale amestecului de hidrocarburi aromatice pot duce prin dezalchilare la naftalină, materie primă importantă atît la fabricarea anhidridei ftalice cît și a unor coloranți.

Fenolul întrebuințat la noi pe scară largă se obține prin procedeul sulfonării benzenului la Combinatul chimic — Făgăraș, iar prin procedeul cumen, la Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești. Ultima instalație asigură o producție de 18 000 t/an.

Compararea acestor procedee duce la avantaje nete în favoarea procedeului cumen, așa cum se vede în tabela 2.

Rezultă deci că productivitatea prin procedeul cumen este aproape de trei ori mai mare decît prin procedeul sulfonării, iar prețul de cost aproape jumătate față de cel fabricat prin sulfonare.

Parafinele constituie, de asemenea, o sursă importantă de materie primă petrochimică.

La Combinatul chimic — Borzești se fabrică și alcooli grași prin hidrogenarea directă a acizilor grași sintetici obținuți din parafine, în prezență de catalizatori. Spre deosebire de procedeele din alte țări, care constau în hidrogenarea acizilor grași sub formă de esteri-săruri ale unui alcool inferior, procedeul de la noi este mult mai avantajos prin faptul că se eli-

Tabela 2

	Combinatul chimic-Făgăraș (procedeul sulfonării)	Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice-Onești (procedeul cumen)
Capacitatea, t/an	6 500	18 000
Productivitatea, t/an/om	100	275
Prețul de cost, %	100	55

mină instalațiile necesare esterificării, precum și cele necesare separării și recuperării alcoolului inferior.

Principala utilizare a alcoolilor grași este la fabricare detergenților și mai recent la fabricarea plastifianților utilizați în industria cauciucului și a materialelor plastice. Alcoolii grași sulfatați sînt folosiți în industria textilă la operații de curățare, de înmuiere și de egalizare, în industria pielăriei ca tanant și dau bune rezultate în curățarea blănurilor. Alcoolii grași se mai întrebuințează și ca agenți de flotare a minereurilor, în industria cosmetică și la fabricarea vopselelor și a lacurilor.

La fabricarea acizilor grași prin oxidarea parafinei, în R. P. R. se folosește un procedeu original în care catalizatorul este înlocuit cu radiațiile gamma, fapt care duce, în final, la o scădere a prețului de cost al alcoolilor grași rezultați cu aproximativ 200 lei/t. La fabricarea detergenților se folosește ca materie primă benzina de cracare termică, iar ca procedeu un brevet romînesc. La noi în țară se fabrică detergenți de tipul alchil-arilsulfonici la Ploiești și de tipul alcooli grași sulfatați la Timișoara. În afară de cele două fabrici existente se va construi o a treia la Brazi, cu o capacitate de 30 000 t/an, unde se vor fabrica detergenți biodegradabili.

Un important sprijin pe care industria chimică îl dă agriculturii este — în afară de îngrășămintele chimice — și furnizarea de insectofungicide, biostimulatori și medicamente pentru sectorul zootehnic. Producția de insecticide este asigurată la noi în țară în special de Uzinele chimice — Turda și de către Combinatul chimic — Borzești și se va ridica în anul 1965 la 10 mii t/an (HCH, detoxan, ulei horticol etc.), 15 mii t fungicide (pentaclorfenol, hexaclorbenzen, sulfat de cupru etc.), precum și 1 000 t ierbicide.

C. Industria chimică anorganică

Cu toată dezvoltarea petrochimiei, industria chimică anorganică păstrează un rol important.

a) În R.P.R., industria acidului sulfuric s-a dezvoltat între anii 1938—1963 cu o creștere anuală de 31%, adică cu o dinamică de trei ori mai mare decît cea realizată, pentru același interval de timp, pe plan mondial (10%).

S-a mers pe dezvoltarea procedeului de contact, și toate instalațiile construite recent s-au făcut exclusiv pe baza acestui procedeu, care a ajuns la o pondere de 85%.

Pe lîngă cele șase fabrici de acid sulfuric care în anul 1938 au dat, toate împreună, numai 44 mii t acid sulfuric, capacități care au fost ulterior mărite, s-au construit alte trei instalații noi. Una de capacitate mică pentru nevoile locale ale Combinatului chimic — Victoria, o a doua la Copșa-Mică și o a treia de mari proporții la Uzina de superfosfați și acid sulfuric — Năvodari. Astfel, în R.P. Romînă s-a realizat în anul 1963 o producție de 343 mii t acid sulfuric. În prezent este în curs de construcție, în fază finală, o altă fabrică de mare capacitate (300 mii t/an) la Combinatul de îngrășăminte — Turnu-Măgurele.

Tabela 3

Capacitatea de producție, t/an	Productivitatea muncii, t/an/om, %	Prețul de cost, %
30 000	100	100
50 000	130	82
100 000	365	51
200 000	1 015	45

La fabricarea acidului sulfuric se folosesc ca materii prime: la Baia-Mare și Firiza gazele reziduale de la prăjirea sulfurilor metalelor de plumb și cupru, iar la Copșa-Mică a celor provenite prin prăjirea minereurilor cu zinc.

La fabrica de acid sulfuric din cadrul Uzinei de superfosfați și acid sulfuric — Năvodari s-a realizat — fapt de o deosebită importanță — introducerea, la prăjirea piritelor, a procedeului stratului fluidizat, făcîndu-se astfel posibilă și folosirea piritelor sărace (cu un conținut de 18—30% sulf), în timp ce la procedeul obișnuit în cuptoare era nevoie de o pirită cu un conținut de cel puțin 36% sulf. Procedeul stratului fluidizat permite și o bună valorificare a căldurii degajate prin reacție. Prin recuperarea acestei călduri se acoperă 80% din necesarul de energie al întregii uzine, scăzîndu-se astfel simțitor prețul de cost.

Realizarea de capacități mai mari și gradul înalt de mecanizare și automatizare al procesului tehnologic au permis mărirea productivității muncii, la instalațiile de 100 mii t/an de 2,45 ori — față de o instalație de 50 000 t/an — și o reducere a prețului de cost cu 1/3, așa cum reiese din tabela 3.

La Uzina de superfosfați și acid sulfuric — Năvodari s-a construit în anul 1961 o a doua linie de acid sulfuric cu o capacitate de 100 mii t/an, deci de două ori mai mare decît prima linie.

Un alt factor important în industria de acid sulfuric îl constituie valorificarea diferitelor subproduse, precum și fabricarea unor produse care folosesc ca materie primă acidul sulfuric obținut în instalație.

Dacă în trecut la Baia-Mare s-a mers spre fabricarea de sulfați (de sodiu, cupru, zinc și aluminiu) la Copșa-Mică, pe lîngă zincul produs, se valorifică și indiul și cadmiul care însoțesc în cantități mici aproape întotdeauna minereurile de zinc.

Acidul sulfuric din țara noastră este utilizat în proporție de aproape 2/3 la fabricarea îngrășămintelor cu fosfor, totuși cantități importante se folosesc și în sectorul petrochimic și menționăm pe cele de la fabricarea fenolului prin procedeul sulfonării, la fabricarea detergenților de tipul alchilarilsulfonic și alcooli sulfatați, apoi la fabricarea policaprolactamei de la Săvinești și la fabricarea tananților sintetici de la fabrica SIN — București.

b) În sectorul îngrășămintelor cu fosfor producția de superfosfați s-a organizat pe instalații de mare productivitate la uzinele de la Valea Călugărească și Năvodari.

Uzina de la Valea Călugărească producea în anul 1948 în special acid sulfuric și superfosfați și cantități mici de sulfați (de fier, cupru și magneziu).

După anul 1951, cînd a fost reconstruită, apoi mărită și modernizată, gama de produse s-a extins spre acid fosforic, fosfat trisodic întrebuințat la dedurizarea apei, hexametafosfat întrebuințat ca amestec la noroaiele de foraj și bioxid de sulf lichid utilizat la conservarea fructelor. De asemenea s-a construit o secție de decuprare a cenușii de pirită. De curînd, tot la această uzină a intrat în producție și secția de tripolifosfați, necesari la fabricarea detergenților ceruți de industria textilă, precum și la fabricarea noroaielor de foraj. Uzina de la Valea Călugărească a fost și ea depășită de fabrica de la Năvodari, care are o capacitate de 450 mii t superfosfați/an.

Combinatul de îngrășăminte — Turnu-Măgurele va fabrica îngrășăminte complexe (cu azot, fosfor și potasiu) cu o capacitate finală de 400 mii t/an. Producția de îngrășăminte va fi asigurată de o fabrică de acid sulfuric cu o capacitate de 300 mii t/an și alta de amoniac cu o capacitate de 200 mii t/an. Și la acest combinat se urmărește o valorificare complexă a materiilor prime și a subproduselor. Din roca fosfatică se vor extrage și 4 000 t săruri de fluor, iar din deșeurile care rezultă prin folosirea acidului sulfuric, 20 000 t sulfat de sodiu. Pirita — folosită ca materie primă pentru sulf și care este adusă pe Dunăre de la Moldova-Nouă din Banat, după extragerea sulfului întrebuințat la fabricarea acidului sulfuric — se valorifică și prin extragerea metalelor neferoase pe care le conține în cantități mici: cupru, plumb, zinc, aur, argint. Cuprul recuperat va reprezenta 4 000 t/an. Cenușa de pirită care rămîne — 400 mii t/an — are un conținut important de oxid de fier (55—60%) și va fi transportată pe Dunăre la Combinatul siderurgic-Galați și utilizată în procesul de fabricare a fontei.

În domeniul producției de îngrășăminte chimice se urmărește cu perseverență trecerea spre îngrășăminte cu un conținut tot mai ridicat de elemente fertilizante. Chiar cifra de 2 mil. t îngrășăminte cu un conținut de 500 mii t elemente nutritive, care a fost planificată pentru anul 1965, va putea fi realizată prin fabricarea a numai 1 660 mii t, cu același conținut de elemente fertilizante (500 mii t). Acest fapt reduce cheltuielile la ambalare, transport și împrăștiere pe sol. Prin îmbunătățirea compoziției îngrășămintelor minerale pe unitatea de produs se trece de la îngrășăminte cu un conținut de 19% element nutritiv la 30%, iar în viitor se tinde spre îngrășăminte cu o concentrație de 42% elemente fertilizante.

c) În fabricarea de produse sodice pe baza procedeului amoniacal, vechea fabrică de la Uzina Ocna-Mureș și-a mărit capacitatea de producție de sodă calcinată de la 50 mii t în anul 1948 la 300 mii t/an (calculat în bicarbonat). În plus, s-a construit o nouă instalație modernă la Uzina de produse sodice-Govora cu o producție de 90 mii t sodă calcinată și 40 mii t sodă caustică . De asemenea s-a dezvoltat foarte mult și capacitatea de producție a instalațiilor de fabricare a sodei caustice și clorului prin electroliza clorurii de sodiu.

După ce s-au mărit capacitățile de la Combinatul chimic—Tîrnăveni și de la Uzinele chimice—Turda,

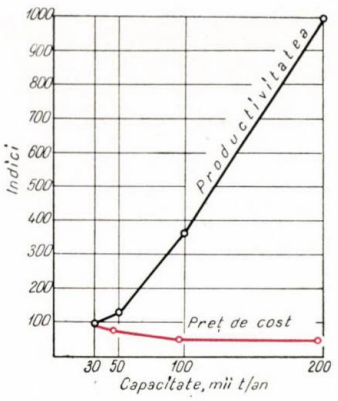


Fig. 5. Prețul de cost și productivitatea muncii în funcție de capacitatea de producție în industria de acid sulfuric.

prin construirea (la aceasta din urmă) a unei noi hale de electroliză cu o capacitate de 13 mii t sodă caustică/an prin procedeul cu catod cu mercur, s-a construit și a intrat în producție secția de electroliză a Combinatului chimic—Borzești, cu o capacitate de 45 000 t sodă caustică în anul 1963 și care funcționează prin procedeul cu diafragmă. În anul 1964 a intrat în producție, în cadrul aceluiași combinat, o altă secție de electroliză, cu o capacitate de 50 mii t sodă caustică/an, prin procedeul cu catod de mercur. Astfel, la Combinatul chimic—Borzești se vor produce 95 mii t sodă caustică electrolitică. Faptul că și construcțiile moderne de la noi au fost făcute atît pe baza procedeului cu diafragmă cît și a celui cu catod de mercur se explică prin aceea că și pe plan mondial aceste două procedee se dezvoltă paralel, avînd fiecare dintre ele avantajele sale. Pentru a se evita transporturi costisitoare de sodă caustică și clor, la Combinatul de celuloză din stuf de la Brăila s-a construit o instalație de electroliză a sării, numai pentru nevoile combinatului, unde clorul se folosește la înălbirea celulozei, iar soda caustică în procesul de fabricare a celulozei.

O problemă de un interes deosebit în industria chimică modernă este folosirea cît mai rațională a clorului, care rezultă o dată cu soda caustică în procesul de electroliză, în raportul de aproximativ 850 kg clor/t sodă caustică.

Utilizările clorului, care pînă de curînd erau limitate la dezinfecția apei, înălbirea celulozei, fabricarea unor produse anorganice (clorură de var, clorură de amoniu, hipoclorit de calciu), precum și în industria de prelucrare a petrolului și a metalelor neferoase au fost extinse în foarte multe domenii.

În prezent, clorul se întrebuințează în domenii extrem de importante și variate. El este valorificat fie ca atare, fie ca acid clorhidric la Uzinele chimice — Turda și Combinatul chimic—Borzești, în special în industria de sinteză organică, și anume la fabricarea de:

— materiale plastice de tip policlorură de vinil;

— antidăunători și insecticide, în special pe bază de DDT și HCH (hexacloran, detexan, detox-5, heclotox-3, duplitox-5 + 3 etc.);

— solvenți organici: clorură de metil, clorură de metilen, tricloretan, tricloretilenă, percloretilenă, monoclorbenzen, ortodiclorbenzen etc.

d) La Combinatul chimic — Tîrnăveni, unde este concentrată producția de carbid din R.P.R., s-au realizat 7 mii t în anul 1938, 75 mii t în anul 1963, iar în anul 1964 este planificată o producție de 110 mii t.

Din cauza ușurinței cu care se poate obține acetilena din carbid, acesta este utilizat încă pe scară largă în special în țările deficitare în gaze naturale. De aceea, și carbidul produs la noi în țară este îndreptat în bună parte spre export. Pentru a putea concura în ceea ce privește calitatea și prețul carbidul provenit din alte țări cu vechi tradiții industriale, s-au făcut la Tîrnăveni o serie întreagă de amenajări și modernizări. Menționăm în acest sens noul cuptor electric trifazic de 40 MW cu întreg fluxul tehnologic mecanizat.

Concluzii

Cu toată ampla dezvoltare și a industriei chimice anorganice, totuși poziția sectorului petrochimic este predominantă, și aceasta nu atît prin volumul produselor rezultate cît mai ales prin valoarea și varietatea acestor produse.

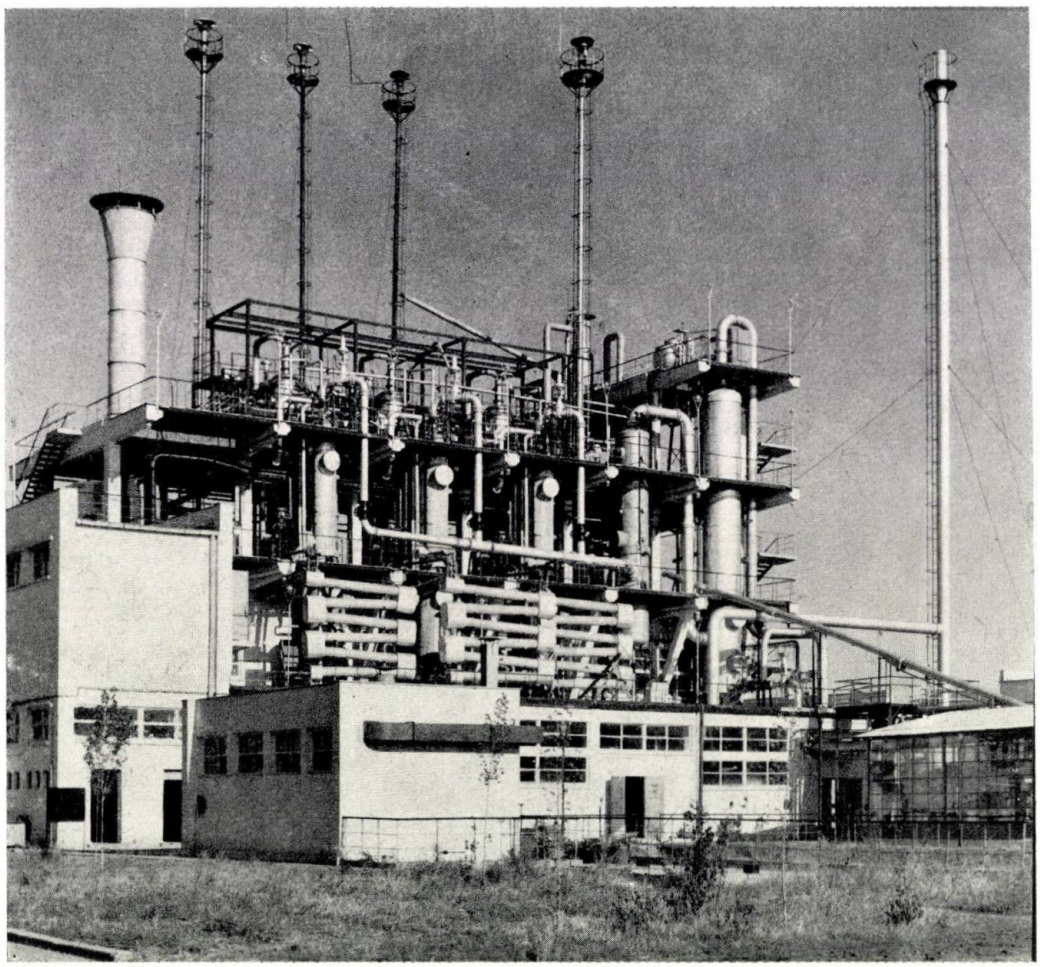
Astfel, îngrășămintele cu azot sînt mai scumpe decît cele cu fosfor; 500 000 t azotat de amoniu (produs petrochimic) reprezintă ca valoare cît 1 150 000 t superfosfat, produsul cu cel mai mare tonaj al sectorului nepetrochimic.

Valoarea a 50 mii t acetilenă este mai mare decît a celor 330 mii t sodă calcinată produsă în anul 1963, iar cele patru produse ale industriei noastre petrochimice — policlorură de vinil, polietilenă, cauciuc sintetic și fibre sintetice — cu un volum total de aproximativ 130 mii t reprezintă o valoare mai mare decît toate cele șase produse principale ale industriei anorganice nepetrochimice — acid sulfuric, sodă calcinată și caustică, clor, carbid și superfosfați cu un tonaj de peste 1 500 000 t.

Țara noastră dispune astăzi de o industrie chimică modernă dotată cu cele mai noi instalații, devenind producătoare de produse chimice de calitate înaltă și pentru export. Carbidul, soda calcinată și caustică, fibrele sintetice și multe alte produse chimice fabricate în R.P.R. sînt vîndute astăzi în toate cele cinci continente.

◇◇◇◇ ◇◇◇◇

Instalația de fabricare a acidului cianhidric — Uzina de fibre sintetice — Săvinești.



Atenția deosebită acordată de partid și guvern cercetării științifice și legăturii ei cu practica a permis ca într-o scurtă perioadă de timp să se obțină succese remarcabile în cercetarea noului în știință și în aplicarea lui în producție; a permis formarea unui contingent valoros de oameni de știință, conduși și formați cu competență de maeștrii științei românești.

Organizarea cercetării în țara noastră se conduce după principalele obiective economice trasate de Congresul al III-lea al partidului. Acestea determină criteriul de alegere a direcțiilor principale ale cercetării, pe baza unei concentrări raționale a forțelor de cercetători, care să asigure un maximum de productivitate muncii științifice.

(St. Milcu, Cercetare fundamentală și cercetare aplicată, Lupta de clasă, sept. 1963, p. 39).

OBȚINEREA ȘI SEPARAREA COMPUȘILOR DE NIOBIU ȘI TANTAL

C. Drăgulescu, I. Kyri și M. Oprescu

INDUSTRIA constructoare de mașini, electronica, radiotehnica, tehnica nucleară și alte ramuri ale tehnicii moderne utilizează un număr de metale rare pentru a asigura oțelurilor și aliajelor speciale în compoziția cărora intră proprietăți excepționale de elasticitate, duritate, rezistență termică și chimică.

Dezvoltarea rapidă a tehnicii mondiale are ca urmare o sporire a eforturilor depuse pentru găsirea de zăcăminte de minereuri de metale rare și disperse, precum și pentru stabilirea unor noi metode tehnologice de prelucrare a acestora.

O creștere deosebită a producției de metale rare, ca Mo, V, Nb, Ta, Be, Zr etc., pe plan mondial se înregistrează în special în ultimul deceniu.

În țara noastră, industria metalelor rare este de dată foarte recentă. Lucrările geologice efectuate au semnalat prezența în diferite zone a unor formațiuni cu conținut de U, Nb, Ta, Zr, Mo, Ge, In etc. Dezvoltarea unei industrii proprii a acestora este de mare importanță pentru economia națională. Astfel, tantalul, important pentru refractaritatea și rezistența lui chimică, precum și excepționala elasticitate a oțelurilor de niobiu fac ca interesul pentru aceste metale rare să fie deosebit, metalurgia lor fiind de mare actualitate.

La noi în țară, niobiul și tantalul au fost identificate în formațiuni cu piroclor, de tipul pegmatitelor [1].

Separarea componentelor utile din minereurile cu conținut de Nb și Ta este foarte complicată. Greutățile sînt legate în special de îndepărtarea elementelor nocive și de obținerea unor concentrate cu un conținut relativ mare în Nb și Ta.

Alegerea metodei de exploatare este mult influențată de metalele utile ce însoțesc Nb și Ta, precum și de elementele asemănătoare lor, care le îngreuiază tehnologia de extracție.

Procedeele de obținere a compușilor de Nb și Ta din concentrate sînt destul de greoaie din cauza complexității acestora. Dintre aceste procedee se utilizează mai ales [2]:

1) procedeul alcalin de topire cu NaOH sau KOH;

2) procedeul acid de tratare cu H_2SO_4 sau $NaHSO_4$;

3) procedeul bazat pe prelucrarea cu fluoruri;

4) procedeul clorurării.

Clorurarea concentratelor cu clor gazos are cele mai bune perspective din cauza avantajelor ei de ordin economic și tehnologic:

— durată mică de reacție;

— instalație și aparatură simplă;

— consum mic de clor necesar clorurării;

— separare selectivă a metalelor rare sub formă de cloruri.

Aceste condiții favorabile au determinat alegerea procedeului clorurării pentru prepararea compușilor de Nb și Ta dintr-un concentrat provenit din Regiunea Banat.

Minereurile cu Nb și Ta conțin de cele mai multe ori elemente, ca: Ti, Si, Fe, Mn, Cr, Zr, Sn, W etc., care îngreuiază separarea Nb și Ta. În procedeul clorurării cu clor gazos se obțin clorurile acestor

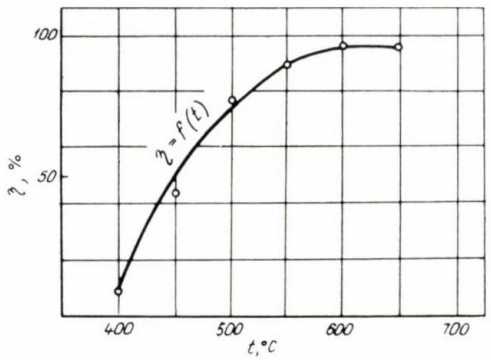


Fig. 1. Variația randamentului de $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ funcție de temperatură: q=11 l/h Cl_2; τ=60 min.

elemente, care avînd puncte de fierbere simțitor diferite de ale Nb și Ta, fac posibilă o separare prin condensare fracționată a clorurilor de Nb și Ta de clorurile de Ti și Si etc., ale căror temperaturi de fierbere sînt mai joase. Clorurile unor elemente, ca: Mn, Cr etc., cu puncte de fierbere foarte mari, rămîn în reactor, urmînd a fi îndepărtate ulterior.

Prin legarea ca oxid de carbon a oxigenului rezultat în reacția de clorurare a oxizilor metalici:

$$Me_2O_5 + 5Cl_2 + 5C \rightleftarrows 2MeCl_5 + 5CO; \ (Me = Nb, Ta)$$

se realizează o favorabilă deplasare a echilibrului și, concomitent, o simțitoare coborîre a temperaturii de la începutul clorurării (pentru Ta_2O_5 de la 1 200 la 300°C) [3].

Cantitatea de cărbune trebuie să fie cuprinsă între 15 și 20% din masa supusă clorurării, deoarece o cantitate insuficientă de reducător duce la coborîrea procentului de Nb și Ta extras.

Un alt factor care poate influența buna desfășurare a clorurării este umiditatea. Prezența unei cantități de apă nu este indicată, deoarece pe de o parte, duce la un consum suplimentar de căldură, iar pe de altă parte poate genera o hidroliză, chiar în reactor, a clorurilor obținute. Pentru a se înlătura acest inconvenient amestecul de minereu fin măcinat, cărbune și liant se usucă, și apoi se supune încălzirii

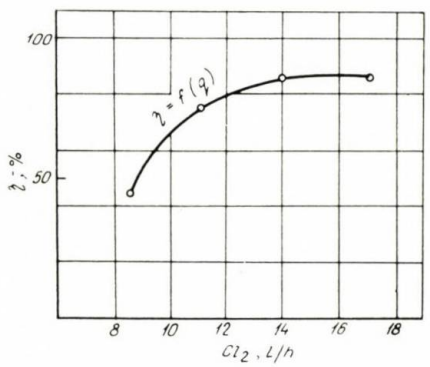


Fig. 2. Variația randamentului de $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ funcție de debitul curentului de Cl_2: τ=60 min; t=500°C.

la o temperatură de 800°C, în scopul eliminării complete a umidității și a distilării compușilor volatili. Clorul întrebuințat este, de asemenea, supus uscării.

Numai după ce materiile prime îndeplinesc aceste condiții se supun clorurării la temperaturi cuprinse între 500 și 1 000°C, în funcție de natura minereului.

Produsele reacției, clorurile volatile trec apoi în sistemul de condensare fracționată, format din două condensatoare. Clorurile de Nb și Ta se depun în primul condensator la temperatura de 150—160°C, iar clorurile volatile de Ti, Sn, Si se antrenează în curentul de gaze și se condensează în cel de-al doilea condensator la temperatura ambiantă. Clorurile cu puncte de fierbere ridicate rămîn în nacela reactorului [4].

Pentru a se reduce impurificarea cu $FeCl_3$, care are punctul de fierbere apropiat de cel al clorurilor de Nb și Ta, s-a folosit proprietatea $FeCl_3$ de a da cu clorurile alcaline combinații complexe stabile, cu presiuni de vapori mici. Astfel, presiunea de vapori a combinației care se formează conform reacției:

$$FeCl_3 + NaCl \rightarrow NaFeCl_4$$

se poate calcula cu ajutorul relației:

$$\log P = -\frac{3\,900}{T} + 5{,}80 \text{ mm col. Hg.}$$

în care: T = 500°C;
P = 6,69 mm col. Hg.

Bazați pe aceste considerații minereului i s-au adăugat 20—22% NaCl.

Determinările experimentale pentru stabilirea condițiilor optime de clorurare, adică randamentul de clorurare în funcție de temperatură, debit de clor și de timp (păstrînd constante compoziția probelor și gradul de finețe a minereului), s-au efectuat într-o instalație care consta dintr-un cuptor tubular, în care s-a introdus tubul de cuarț ce conține șarja peste care trece curentul de clor gazos. Debitul curentului de clor, uscat prin barbotare în H_2SO_4 concentrat, s-a măsurat cu un reometru. Din cuptor amestecul de cloruri volatile trece printr-un sistem de condensare, iar excesul de clor gazos se absoarbe într-o soluție concentrată de NaOH. Temperatura în cuptor se controlează cu ajutorul unui termoelement Fe — constantan, etalonat față de elementul Pt — PtRh.

Șarja pentru clorurare se pregătește în felul următor: se mojarează și se trece prin sita cu 360 ochiuri/cm² amestecul format din 4 g concentrat de minereu de compoziție 45,4% $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$, 25,2% TiO_2, 11,6% Fe_2O_3, 6% Mn_2O_3, 4,8% SiO_2, 7% R_xO_y (R = Na, K, Ca etc.), 1,5 g negru de fum și 1,5 g clorură de sodiu și o cantitate mică de soluție amidon ca liant. Amestecul se pastilează și se usucă în prealabil în etuvă la 105°C, timp de o oră, în scopul îndepărtării umidității, apoi se supune cocsificării la 750—800°C timp de o jumătate de oră. După aceea se introduce în cuptor pentru clorurare.

Produsul obținut prin clorurare se prelucrează în continuare în vederea obținerii pentaoxizilor de Nb și Ta prin hidroliză la fierbere. Deoarece la tem-

peraturi de clorurare mai ridicate produsul este impurificat într-o mică măsură cu fier, hidroliza se efectuează cu o soluție de Na_2SO_3, cînd Fe^{3+} se reduce la Fe^{2+}:

$$2FeCl_3 + Na_2SO_3 + 3H_2O \rightarrow 2FeCl_2 + Na_2SO_4 + 6HCl,$$

ceea ce coboară absorbția lui în mod considerabil. Amestecul de oxizi hidratați de la hidroliză se calcinează la 800°C, timp de 30—40 min, cîntărindu-se ca $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$.

Din tabela 1 și din figurile 1, 2, 3 se vede că randamentul de clorurare în funcție de temperatură, debit de clor și timp crește pînă la o valoare maximă, după care rămîne staționar.

Tabela 1

Nr. crt.	t, °C	$\frac{q}{l/h}$	min	%
1	400	11	60	4,3
2	450	11	60	42,9
3	500	11	60	76,0
4	550	11	60	88,4
5	600	11	60	95,0
6	650	11	60	95,9
7	500	8,6	60	45,7
8	500	14	60	84,5
9	500	16,5	60	87,2
10	500	11	30	31,9
11	500	11	90	87,8
12	500	11	120	93,8
13	500	11	180	95,7

S-a observat că prin clorurare peste 600°C, conținutul de Fe în produs începe să crească, iar la debite de clor de peste 13 l/h se antrenează și clorurile de Nb și Ta, fapt care complică separarea lor.

Din figura 3 se observă că la o temperatură de 500°C și un debit de clor de 11 l/h se obțin după 1,5—2 ore un randament de extracție satisfăcător, de aproximativ 90%, și totodată un produs destul de pur.

În ceea ce privește separarea compușilor de niobiu și tantal prin metodele clasice de analiză, aceasta implică efectuarea unor operații chimice anevoioase, datorită proprietăților fizico-chimice foarte asemănătoare pe care le prezintă combinațiile acestor elemente.

În ultimii ani, în chimia analitică și preparativă a niobiului și tantalului a pătruns aplicarea metodelor schimbătorilor de ioni, care prezintă față de metodele clasice avantajul unei separări eficace a celor două elemente în instalații și operații simple.

Deoarece metodele bazate pe folosirea soluțiilor fluorhidrice [2, 5, 6] ale celor două elemente prezintă dificultăți în ceea ce privește realizarea instalației, cercetările au fost orientate [7, 8] în direcția folosirii unor soluții de acid oxalic și acid tartric, care dizolvă relativ ușor oxizii de Nb și Ta proaspăt precipitați sau dacă sînt calcinați, după topirea lor cu $KHSO_4$.

Încercările efectuate au fost îndreptate spre studiul comportării soluțiilor oxalice și tartrice față de

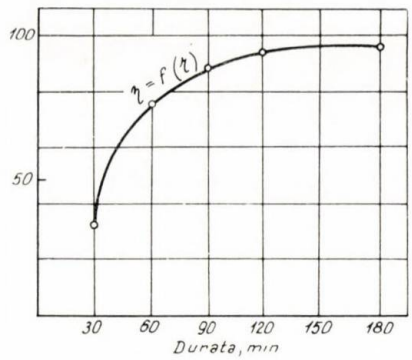


Fig. 3. Variația randamentului de $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ funcție de timp: q=11 l/h Cl_2; t=500°C.

rășina schimbătoare de anioni puternic bazică, Amberlite IRA — 410, în vederea separării celor două elemente.

Cercetarea sorbției pe rășină a soluțiilor oxalice și tartrice de niobiu și tantal a avut ca scop stabilirea condițiilor unei sorbții optime. S-a constatat că, pe cînd soluțiile oxalice ale celor două elemente se absorb total într-un interval mare de pH și de concentrație, sorbția soluțiilor tartrice depinde într-o măsură foarte mare de pH-ul și concentrația soluției în metal și acid tartric.

De aici rezultă că în cazul soluțiilor oxalice de Nb și Ta este indicat să se facă încercări de separare a celor două elemente prin eluție selectivă, după ce soluțiile au fost absorbite pe rășină, pe cînd în cazul soluțiilor tartrice, separarea lor trebuie încercată printr-o sorbție selectivă în condiții bine determinate de pH și de concentrație.

Pentru a se stabili compoziția soluției care permite o eluție selectivă a celor două metale, absorbite pe rășină din soluții oxalice, s-a trecut mai întîi la stabilirea constantelor de distribuție pentru fiecare element în parte, valorile obținute constituind criteriul de bază la alegerea elementului selectiv.

Practic, constantele de distribuție s-au determinat în urma stabilirii echilibrului chimic între soluțiile clorhidrice și cloro-oxalice de niobiu și tantal în 25 ml soluție, în prezență de ~ 1 g Amberlite IRA — 410. Soluțiile au rămas în contact cu rășina timp de

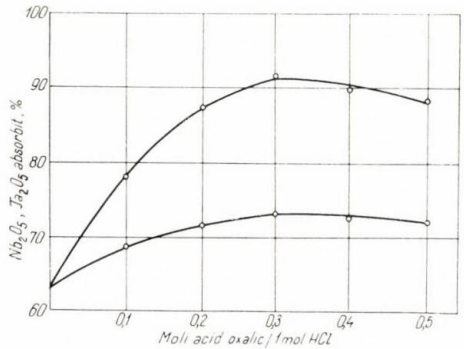


Fig. 4. Cantitatea procentuală de ioni absorbiți pe rășină funcție de conținutul în acid oxalic al eluentului.

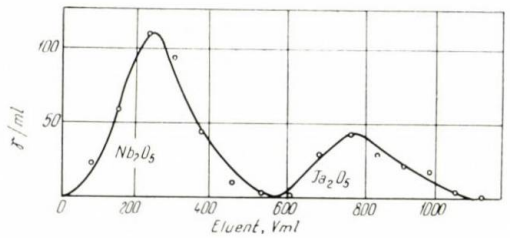


Fig. 5. Variația cantității de elemente eluate funcție de volumul de eluent (0,3 *M* acid oxalic și 1 *M* HCl) folosit.

12 ore, după aceea rășina s-a filtrat și s-a determinat concentrația soluțiilor în Nb_2O_5 și Ta_2O_5 prin metoda fotocolorimetrică [9, 10].

Constantele de distribuție s-au calculat după relația:

$$K_D = \frac{q.v}{Q.G},$$

în care:

q este cantitatea de ioni pe rășină, g;
v — volumul fazei apoase, ml;
G — cantitatea de rășină uscată, g;
Q — cantitatea de ioni în faza apoasă, g.

În tabela 2 sînt date valorile constantelor de distribuție K_D și K'_D pentru Nb_2O_5, respectiv Ta_2O_5 la diferite compoziții ale eluentului.

Tabela 2

Nr. crt.	Eluent	K'_D	K_D	$\alpha = \frac{K'_D}{K_D}$	Absorbit pe rășină, %	
					Ta_2O_5	Nb_2O_5
1	0,5*M* Ox + 1*M* HCl	192,4	64,6	2,98	88,5	72,1
2	0,4*M* Ox + 1*M* HCl	215,4	65,9	3,27	89,6	72,5
3	0,3*M* Ox + 1*M* HCl	271,4	68,3	3,97	91,6	73,2
4	0,2*M* Ox + 1*M* HCl	167,3	62,7	2,67	87,0	71,5
5	0,1*M* Ox + 1*M* HCl	88,9	57,7	1,54	78,1	69,8
6	1*M* HCl	41,9	42,2	0,99	62,6	62,8

Valorile coeficienților de separare α și diferențele dintre cantitățile procentuale de Ta_2O_5 și Nb_2O_5 absorbite pe rășină pentru același eluent indică posibilitatea unei separări, folosind eluenți cloro-oxalici cu un conținut de 0,3—0,5 *M* acid oxalic. Din figura 4 se observă că diferențele dintre % Ta_2O_5 și Nb_2O_5 absorbite pe rășină sînt aproape constante pentru acești eluenți.

Pentru absorbție pe coloana cu schimbător s-au folosit soluții de Nb_2O_5 și Ta_2O_5 în 0,5 *M* acid oxalic. Coloana folosită a avut lungimea de 21 cm și diametrul de 0,8 cm, soluția de Nb_2O_5 și Ta_2O_5 trecînd cu viteza liniară de 0,2 ml/min.

Pentru separarea prin eluție de pe coloană s-a ales eluentul cu compoziția 1 *M* HCl + 0,3 *M* acid oxalic, pentru care coeficientul de separare α are valoarea maximă. S-a lucrat cu o viteză de eluție de 0,75 ml/min, urmărindu-se în timp variația concentrației celor două elemente în efluent.

În figura 5 s-au reprezentat curbele de eluție pentru amestecurile de Nb_2O_5 și Ta_2O_5, folosind ca eluent soluția de 0,3*M* Ox + 1*M* HCl.

În tabela 3 sînt cuprinse cantitățile eluate corespunzător volumelor de eluent folosite.

Tabela 3

V_{ml}	Nb_2O_5, γ/ml	V_{ml}	Ta_2O_5, γ/ml
75	23,4	600	0
150	58,5	675	31,5
225	109,2	750	45,5
300	93,6	825	31,5
375	46,8	900	24,4
450	11,7	975	21,0
525	0	1 050	4,9

S-a încercat folosirea eluentului 0,3*M* Ox + 1*M* HCl pentru următoarele rapoarte de Nb_2O_5/Ta_2O_5: 1:1, 1:2, 1:3, 3:1, 2:1, determinîndu-se curbe de eluție asemănătoare cu cele arătate în lucrare.

În vederea separării celor două elemente din soluțiile lor tartrice s-a încercat să se stabilească condițiile în care se poate efectua o sorbție selectivă. În acest scop s-au determinat, în primul rînd, la diferite valori ale *p*H, constantele de distribuție ale soluțiilor de niobiu și tantal în acid tartric 0,5*M*, a căror concentrație exprimată în pentaoxizi este de 500 γ Nb_2O_5/ml și 250 γ Ta_2O_5/ml. În mod practic s-a procedat la fel ca în cazul soluțiilor oxalice, determinîndu-se concentrația soluțiilor în Nb_2O_5 și Ta_2O_5 prin metoda fotocolorimetrică [10, 11].

Valorile constantelor de distribuție K_D și K'_D obținute pentru Nb_2O_5 și Ta_2O_5 la diferite *p*H-uri ale soluțiilor sînt date în tabela 4.

Tabela 4

*p*H	Nb_2O_5 γ/ml	Ta_2O_5 γ/ml	K_D	K'_D	$\alpha = \frac{K_D}{K'_D}$	Absorbit pe rășină, %		$\gamma_i = \frac{\%\ Nb_2O_5\ abs.}{\%\ Ta_2O_5\ abs.}$
						Nb_2O_5	Ta_2O_5	
1	500	250	4 980	5,5	906	99,5	18,0	5,5
7	500	250	408	1,6	254	94,2	5,9	16,0
10	500	250	39	4,9	8	61,0	17,3	3,5

Se observă că valoarea maximă a factorului de absorbție $\gamma_i = 16$ corespunde cu *p*H = 7, ceea ce reprezintă condiția cea mai favorabilă pentru separarea celor două metale din soluțiile tartrice cu care se lucrează.

Pregătirea coloanei cu schimbător și absorbția soluției pe coloană s-au făcut în mod identic ca în cazul soluțiilor oxalice. S-a folosit o coloană cu lungimea de 33 cm și diametrul de 1 cm. Urmărindu-se în timp variația concentrației celor două elemente în efluent, se observă că concentrația în tantal este mult mai mare decît cea a niobiului.

În tabela 5 sînt date valorile medii ale cantităților de Nb_2O_5 și Ta_2O_5 determinate în efluent.

Tabela 5

Substanța	Cantitatea introdusă, mg	Cantitatea absorbită, mg	Absorbit pe rășină, %	$\gamma_i = \frac{\%\ Nb_2O_5\ abs.}{\%\ Ta_2O_5\ abs.}$
Nb_2O_5	25,0	23,4	93,4	16,7
Ta_2O_5	12,5	0,7	5,6	

Valoarea găsită pentru factorul de absorbție γ_i aflîndu-se în concordanță cu cea stabilită la studiul constantelor de distribuție (tabela 4) justifică menținerea pH-ului=7 la absorbție pe coloană.

Soluțiile obținute după absorbția pe coloană sînt formate din efluentul și apele de spălare și au o concentrație medie de 5 γ Nb_2O_5/ml, respectiv 40 γ Ta_2O_5/ml. În scopul unei separări mai avansate a niobiului de tantal din aceste soluții, s-a trecut în continuare la studiul constantelor de distribuție în domeniile de pH utilizate anterior, stabilindu-se condițiile optime de sorbție pentru aceste soluții.

Din tabela 6 se observă că cea mai eficace separare poate fi efectuată la pH = 10, pentru care factorul de absorbție γ_i are valoarea minimă.

Tabela 6

pH	Nb_2O_5 γ/ml	Ta_2O_5 γ/ml	K_D	K'_D	$\alpha = \frac{K_D}{K'_D}$	Absorbit pe rășină, %		$\gamma_i = \frac{\%\ Nb_2O_5\ abs.}{\%\ Ta_2O_5\ abs.}$
						Nb_2O_5	Ta_2O_5	
1	5	40	47,5	23,8	2,01	65,3	48,8	1,34
7	5	40	60,2	670,0	0,90	70,6	96,4	0,73
10	5	40	28,2	1362,0	0,02	53,0	98,2	0,52

În aceste condiții, soluțiile alcalinizate cu amoniac la pH = 10 au fost trecute printr-o a doua coloană cu viteza liniară de 0,4ml/min.

În tabela 7 sînt date valorile medii ale determinărilor efectuate.

Tabela 7

Substanța	Cantitatea introdusă, mg	Cantitatea absorbită, mg	Absorbit pe rășină, %	$\gamma_i = \frac{\%\ Nb_2O_5\ abs.}{\%\ Ta_2O_5\ abs.}$
Nb_2O_5	1,60	0,84	52,1	0,56
Ta_2O_5	11,80	11,00	93,2	

După cum se observă, valoarea găsită pentru factorul de absorbție γ_i se apropie de cea din tabela 6 pentru același pH.

În continuare se pune problema eluției selective a Nb și Ta de pe cele două coloane.

Plecînd de la reacția de absorbție:

$$R - Cl + (MeT)NH_4 \rightleftarrows R(MeT) + NH_4Cl,$$

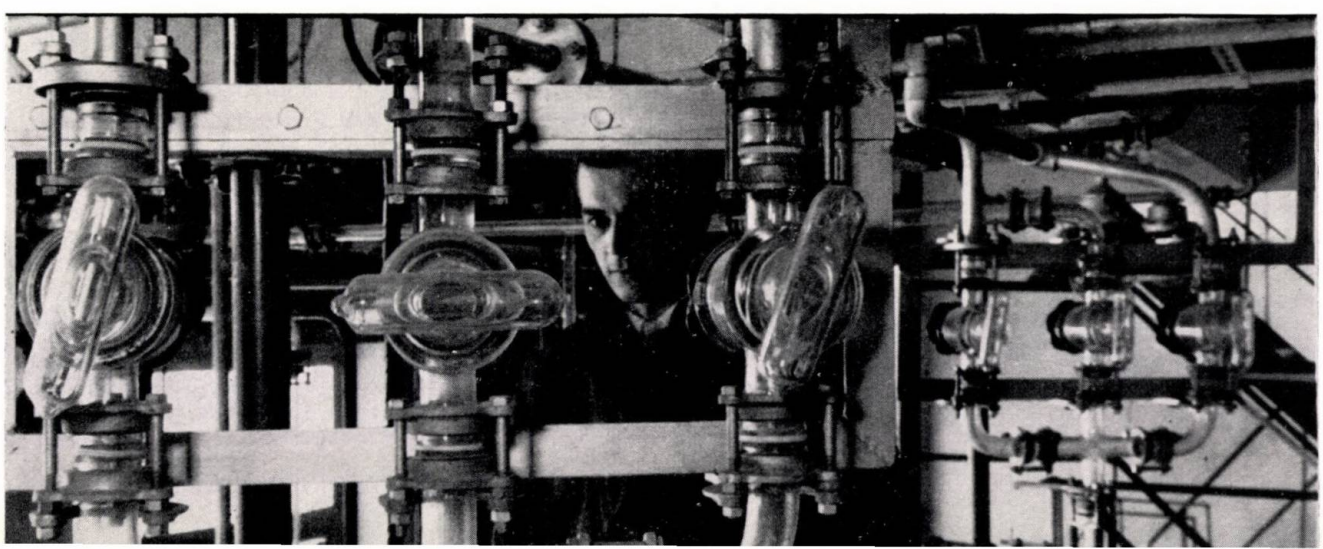
în care R reprezintă rășina, Me — Nb, Ta, T — anionul tartric, s-au făcut încercări privind influența concentrației NH_4Cl asupra vitezei reacției inverse pentru cele două metale. Lucrînd în limitele de concentrație 0,01—0,1 M NH_4Cl se observă că la o soluție de 0,05 M NH_4Cl viteza reacției inverse pentru complexul tartric al tantalului este mult mai mare decît cea pentru niobiu. Această comportare a soluției ne-a determinat să încercăm a o folosi ca eluent selectiv. S-a observat că soluția de 0,05 M NH_4Cl eluează practic total tantalul, eluția niobiului avînd loc în domeniul concentrațiilor mai mari de 0,05 M.

După îndepărtarea tantalului, eluția niobilului se poate face cu HCl 3 M.

Bibliografie

1. Popa, A. și Popa, T. În: Revista Minelor, nr. 12, dec. 1959, p. 508.
2. Samsonov, G. V. și Konstantinov, V. I. În: Tantal i niobii, Moscova, 1959.
3. Morozov, I. S. În: J. prikl. himii, nr. 8, 1960, p. 1 685.
4. Henderson, A. W., May, S. L. și Higbie, K. B. În: Ind. and Eng. Chem., nr. 4, apr. 1958, p. 611.
5. Kraus, K. A. și Moore, G. E. În: J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 2 900.
6. Spauszus, S. și Heimer, M. În: Chem. Technik, nr. 2, febr. 1961, p. 96.
7. Speeke, A., Hoste, J. Talanta, **2**, nr. 4, apr. 1959, p. 332.
8. Hermann, M. În: Niobii i tantal, Sbornik statei, Moscova, 1960, p. 208.
9. Zaikovski, F. V. În: J. anorg. himii, **9**, nr. 5, mai 1956, p. 553.
10. Lauer, R. S. și Poluektov, N. S. În: Zavods. labor. nr. 8, aug. 1959, p. 903.
11. Babko, A. K. și Pilipenko, A. T. În: Analiza colorimetrică, I. D. T., 183, București, 1951.

Un aspect de laborator de la Combinatul de medicamente-București.



Probleme actuale și de perspectivă ale catalizei eterogene

I. V. Nicolescu

SUCCESELE deosebite ale industriei chimice în ultima jumătate a secolului nostru se datoresc în cea mai mare măsură faptului că s-au descoperit continuu catalizatori specifici care au făcut posibilă realizarea la scară industrială a celor mai importante procese chimice fundamentale de transformare a materiilor prime de natură organică sau anorganică.

Tehnologia chimică modernă poate fi considerată drept « chimia catalizei și a catalizatorilor ».

Industria azotului și a acidului sulfuric, cu consecința imediată — fabricarea îngrășămintelor minerale —, industria petrochimică, sinteza monomerilor necesari industriei materialelor plastice și a fibrelor sintetice, cauciucul sintetic, polimerii stereoregulați, industria solvenților organici și sinteza intermediarilor necesari industriei coloranților și a medicamentelor și alte sectoare industriale folosesc catalizatori și îndeosebi catalizatori solizi.

Cataliza eterogenă asigură, pe de altă parte, avantaje economice deosebite, continuitatea proceselor, temperaturi și presiuni accesibile, selectivitate înaltă, calitate superioară, productivitate excesivă a agregatelor industriale.

O dată cu intrarea în funcțiune a combinatelor chimice și petrochimice, în țara noastră apar probleme noi care se referă la realizarea în condiții optime a tehnologiilor existente, la perfecționarea lor în viitorul apropiat și la introducerea unor tehnologii noi. Toate acestea impun atît organizarea unor cercetări ample și bine orientate în domeniul catalizei și al catalizatorilor cît și specializarea unui număr important de cadre tehnice și de cercetare.

În condițiile actuale industria noastră chimică utilizează un sortiment bogat de catalizatori, care se va mări simțitor în anii următori. În tabela 1 s-a notat o serie de catalizatori solizi utilizați în țara noastră în fabricații de mare tonaj.

Prin descoperirea unor catalizatori noi se modifică total tehnologiile existente sau se obțin produse cu calități excepționale.

Catalizatorii Ziegler-Natta au revoluționat tehnologia de fabricare a polimerilor pe bază de etenă, au dus la descoperirea stereospecificității polimerilor și se lucrează intens la tehnologii noi în scopul fabricării cauciucului sintetic stereoregulat.

Catalizatorul pe bază de fosfomolibdat de bismut, care a fost recent descoperit, a schimbat complet tehnologia de fabricare a nitrilului acrilic. Procesul de amonizare a propenei în prezența acestui catalizator înlocuiește acetilena din tehnologia clasică cu propena.

Un alt exemplu poate fi considerat procedeul nou de fabricare a acetaldehidei. Prin descoperirea sistemului catalitic complex π-$PdCl_2$-etenă s-a reușit să se fabrice acetaldehidă prin procesul de oxidare directă a etenei.

Progresele realizate în chimia și în tehnologia proceselor catalitice se referă îndeosebi la:

— stabilirea unor corelații calitative între compoziția chimică a catalizatorilor și unele procese chimice fundamentale, ca: hidrogenarea, dehidrogenarea, oxidarea, deshidratarea;

— elaborarea tehnologiilor de fabricație a catalizatorilor uzuali, cu posibilități de generalizare a operațiilor de bază și asupra altor catalizatori: precipitarea, îmbibarea, coprecipitarea, uscarea, calcinarea etc.;

— influența și rolul suportului și al promotorilor și caracterul negativ al otrăvurilor asupra activității reale a catalizatorilor;

— dependența vitezei de reacție observate de viteza transformărilor chimice și de viteza proceselor de transport de substanță și căldură, ca urmare a gradientului de concentrație și temperatură care apare în volumul de reacție;

— s-au elaborat o serie de metode fizice și chimice pentru determinarea proprietăților texturale ale catalizatorilor solizi (suprafața specifică, volumul de pori, repartiția și diametrul porilor, aciditatea, gradul de reducere sau de oxidare etc.) cît și a unor proprietăți structurale (proprietățile magnetice, starea electronică, structura microcristalină, potențialul energetic al impurităților din rețea etc.).

De asemenea fabricarea catalizatorilor industriali pune o serie de probleme grele și variate.

Dacă metodele generale de fabricare sînt de obicei cunoscute, îmbibarea, precipitarea, coprecipitarea, descompunerea unor săruri, în schimb alegerea metodei mai convenabile și stabilirea parametrilor tehnologici, cum sînt condițiile de mediu sau puritatea reactanților, necesită, de cele mai multe ori,

Tabela 1

Sectorul industrial	Tipul de catalizator	Procesele fundamentale	Produsele
Industria azotului	ZnO, Fe_2O_3 Ni — suport $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ $Fe-Al_2O_3-K_2O$ $Pt-Rh$	purificare CH_4 conversie CH_4 conversie CO sinteza NH_3 oxidare NH_3	fabricarea amoniacului acid azotic
Industria acidului sulfuric	$V_2O_5-K_2O$ — suport	oxidare SO_2	acid sulfuric oleum
Industria cauciucului sintetic	$Cr_2O_3-K_2O$ — suport $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ — suport $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ — CuO ZnO + promotori	dehidrogenarea hidrocarburilor	butadienă α-metilstiren stiren
Industria petrolieră	$Pt-Al_2O_3$ $Co-MoO_3$ — suport $SiO_2-Al_2O_3$ — (bentonită activă)	reformare catalitică hidrofinare cracare catalitică	benzine octanice și hidrocarburi aromatice, benzine octanice, motorine și uleiuri superioare, benzine octanice
Industria organică	$HgCl_2$ — cărbune activ acetat de zinc — cărbune activ $ZnO-Cr_2O_3$ V_2O_5 — suport + promotori Ag — suport cromit de cupru ZnO — silicat Na	hidroclorurarea acetilenei vinilare sinteză și oxidare oxidare hidrocarburi aromatice oxidare etenă hidrogenare acizi grași dehidrogenare alcooli secundari	clorură de vinil acetat de vinil sinteză alcool metilic și aldehidă formică anhidridă ftalică oxid de etenă alcooli superiori metiletilcetonă (MEC)
Fibrele sintetice	$NiO-Al_2O_3(SiO_2)$ $ZnCd/CuFe$	hidrogenarea fenolului hidrogenarea ciclohexanolului	fabricarea caprolactamei

investigații anevoiase și de lungă durată.

Reproductibilitatea unei rețete este uneori greu de realizat și necesită experiență și o anumită tehnicitate.

Compoziția chimică a catalizatorilor este un factor important, dar nu suficient. Activitatea catalitică depinde și de mărimea suprafeței interne, de accesibilitatea acesteia pentru substanțele reactante, intervine și structura poroasă a suportului și catalizatorului. Deseori acest factor este determinat de particularitățile cinetice și de difuzie ale proceselor catalitice. Impurificarea catalizatorilor, raportul optim dintre componente, gradul de oxidare al oxizilor elementelor din grupa de tranziție, temperatura și timpul de calcinare sînt un întreg ansamblu de factori care determină activitatea, durata de funcționare, rezistența mecanică, în general valoarea de utilizare a catalizatorilor.

Toți acești factori trebuie bine cunoscuți și precizați pentru fiecare tip de catalizator în parte. Sînt multe cazuri cînd încercările de laborator asupra activității unor catalizatori sînt cu totul necorespunzătoare și sînt necesare studii de durată în stații-pilot sau chiar în instalații semiindustriale.

Tehnologia de fabricare a catalizatorilor de calitate se întocmește printr-o muncă asiduă de concepție și necesită multiple și laborioase încercări.

Cercetările teoretice din ultimul timp au adus contribuții importante în definirea factorilor fundamentali care tind să caracterizeze mecanismul proceselor catalitice eterogene, formulați prin triada cristal — atom — electron:

factorul geometric sau steric, care examinează dispoziția moleculelor individuale sau a fragmentelor de molecule pe suprafața catalizatorului, în raport cu parametrii rețelei cristaline, cu geometria suprafeței și cu procesul de adsorbție;

factorul cinetic, care se referă la mecanismul chimic al reacției, la cercetarea stărilor de tranziție, cu referire și la natura legăturilor chimice formate, la corelarea cineticii reacției și a energiei aparente de activare, cu activitatea și selectivitatea catalizatorilor;

factorul electronic, care se referă la structura electronică a componenților activi, metal sau oxid semiconductor, caracterizați prin proprietăți magnetice și electrice, la caracterul donor sau acceptor al reacției de suprafață, la mecanismul conducției, în general la interacțiunea electronică dintre molecula de reactant adsorbită și solidul catalizator.

Cercetările teoretice utilizează cunoștințele actuale referitoare atît la teoria legăturii chimice, cît și la fizica corpului solid.

Dezvoltarea teoriei electronice a catalizei și cercetările întreprinse referitoare la natura centrilor activi au determinat și elaborarea unor noi metode experimentale deosebit de importante și care pot furniza informații asupra naturii și carac-

terului procesului catalitic primar, ca, de exemplu: microscopia electronică, rezonanța electronică de spin și rezonanța paramagnetică, determinarea forței termoelectromotoare și a potențialului de contact, conductibilitatea electrică, aplicații ale spectroscopiei în infraroșu și de masă etc. Cu toate progresele obținute, totuși stadiul actual al cercetărilor nu a reușit să rezolve problemele centrale ale proceselor chimice care se petrec în prezența catalizatorilor solizi, dintre care se menționează: criterii exacte pentru alegerea catalizatorilor în raport cu o reacție dată, metode fizice pentru aprecierea activității și selectivității catalizatorilor, alegerea promotorilor specifici unor selectivități determinate, condiționarea voită a geometriei suprafeței catalizatorilor.

De asemenea, mecanismul catalizei eterogene prezintă încă multe și variate neclarități, nu se cunosc natura legăturilor care intervin în proces și nici starea chimică și energetică a complexelor activate tranziționale. Toate aceste aspecte constituie probleme majore de cercetare care așteaptă rezolvarea în viitor.

Pînă cînd nu se va fundamenta și se va clarifica baza teoretică a catalizei eterogene, tehnologia acestor procese este nevoită să recurgă la metode practiciste pentru fabricarea, alegerea și perfecționarea calităților de utilizare a catalizatorilor.

Cercetarea are de rezolvat și în sectorul industrial o serie de probleme importante, cu caracter particular sau general. Se elaborează cercetări care urmăresc obținerea unor catalizatori cu mult mai activi pentru sinteza amoniacului, în sensul micșorării temperaturii de reacție. Aceasta va duce la creșterea gradului de transformare la o trecere și pe unitatea de catalizator. Înlocuirea catalizatorului — sită de platină — utilizat la fabricarea acidului azotic cu un catalizator pe bază de oxizi și metale uzuale va ieftini această fabricație.

Îmbunătățirea sau înlocuirea catalizatorilor actuali utilizați la sinteza butadienei și a izoprenului din gazele de rafinărie cu catalizatori mult mai selectivi va mări și ieftini producția de cauciuc sintetic.

Tendința actuală de a se utiliza iodul sau halogenurile metalice în locul catalizatorilor oxizi în reacțiile de dehidrogenare a hidrocarburilor este extrem de promițătoare și deschide calea utilizării în viitor a unor inițiatori de reacții în lanț în procesele catalitice și duce deci la micșorarea energiei de activare a reacției.

Modificarea scheletului poros al unor catalizatori cu materiale de suport echivalente sitelor moleculare poate mări selectivitatea catalizatorilor prin eliminarea unor reacții paralele sau a participării la reacție a unor specii de molecule care se găsesc în amestec cu reactantul principal. Îmbunătățirea activității catalizatorilor de platină utilizați la reformare, atît printr-o stabilitate mai mare a texturii suportului, o rezistență crescută față de impuritățile din mediul de reacție, cît și prin prelungirea timpului de funcționare prin reactivare și stabilizare, va mări productivitatea instalației și va asigura o calitate superioară produselor finite.

Elaborarea unor tehnologii de fabricare a catalizatorilor prin modificarea proprietăților superficiale ale mediului de precipitare, sau prin introducerea în diversele etape ale procesului tehnologic a unor substanțe tensioactive, poate duce la obținerea unor materiale de suport sau catalizatori cu proprietăți texturale dorite.

Un domeniu de importanță deosebită îl constituie și studiile referitoare la modificarea nestoechiometriei rețelei cristaline a componentei catalitice sau a suportului prin introducerea unor adaosuri cu efecte promotoare.

Dar, cea mai de seamă problemă care o pune industria noastră chimică în plină dezvoltare cercetătorilor, inginerilor și chimiștilor, care se preocupă de cercetarea proceselor catalitice, constă în cunoașterea complexului de proprietăți ale catalizatorilor existenți în producție, în elaborarea tehnologiilor de fabricare a acestor catalizatori și în studierea îmbunătățirii activității și selectivității lor.

Există o bază de cercetare și o experiență dobîndită în ultimii 12—14 ani de unele colective care s-au specializat în acest domeniu. Astfel, la Universitatea din București — facultatea de chimie — și la Centrul de cercetări în chimia organică al Academiei R.P.R. — secția de cataliză în chimia organică —, unde s-au organizat primele cercetări în cataliza eterogenă în țara noastră, s-au elaborat studii care privesc relațiile dintre proprietățile fizice și activitatea catalizatorilor, s-au efectuat cercetări referitoare la conductibilitatea electrică și susceptibilitatea magnetică a catalizatorilor solizi, s-au elaborat metode pentru aprecierea și controlul activității catalizatorilor. De asemenea, aceste două colective au studiat unele tehnologii de obținere a catalizatorilor utilizați în procesul de reformare ($Pt - Al_2O_3$), în procesele de hidrogenare, de dehidrogenare și oxidare pe bază de Cr_2O_3, NiO, V_2O_5, ZnO și pentru sinteza amoniacului. Alte colective funcționează la Institutele PETROCHIM, CHIMIGAZ, la Universitatea și Filiala Academiei din Cluj și la Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești.

Cercetări teoretice îndeosebi asupra cineticii proceselor catalitice eterogene se elaborează la Centrul de cercetări de chimie fizică al Academiei R.P.R.

Atît cerințele actuale cît și cele de perspectivă impuse de rapida dezvoltare a sectorului nostru chimic vor necesita întărirea și organizarea sistematică a cercetărilor din domeniul catalizei și al catalizatorilor solizi.

Considerăm că atenția trebuie îndreptată spre următoarele activități: elaborarea tehnologiilor de fabricare a catalizatorilor industriali; însușirea și elaborarea metodelor fizice și chimice pentru aprecierea și controlul activității catalizatorilor; îmbunătățirea activității unor catalizatori existenți și descoperirea unor noi catalizatori; cercetări teoretice referitoare la cinetica și mecanismul catalizei eterogene.

Organizarea și planificarea cercetărilor de chimie vor trebui să dea un imbold deosebit activității de cercetare din domeniul catalizei eterogene; în modul acesta se va asigura progresul în cele mai importante sectoare ale industriei chimice: chimizarea hidrocarburilor, fabricarea îngrășămintelor chimice, fabricarea produselor pe bază de polimeri și obținerea carburanților de calitate superioară.

Obținerea compușilor acrilici și metacrilici pe baza proceselor de chimizare a hidrocarburilor

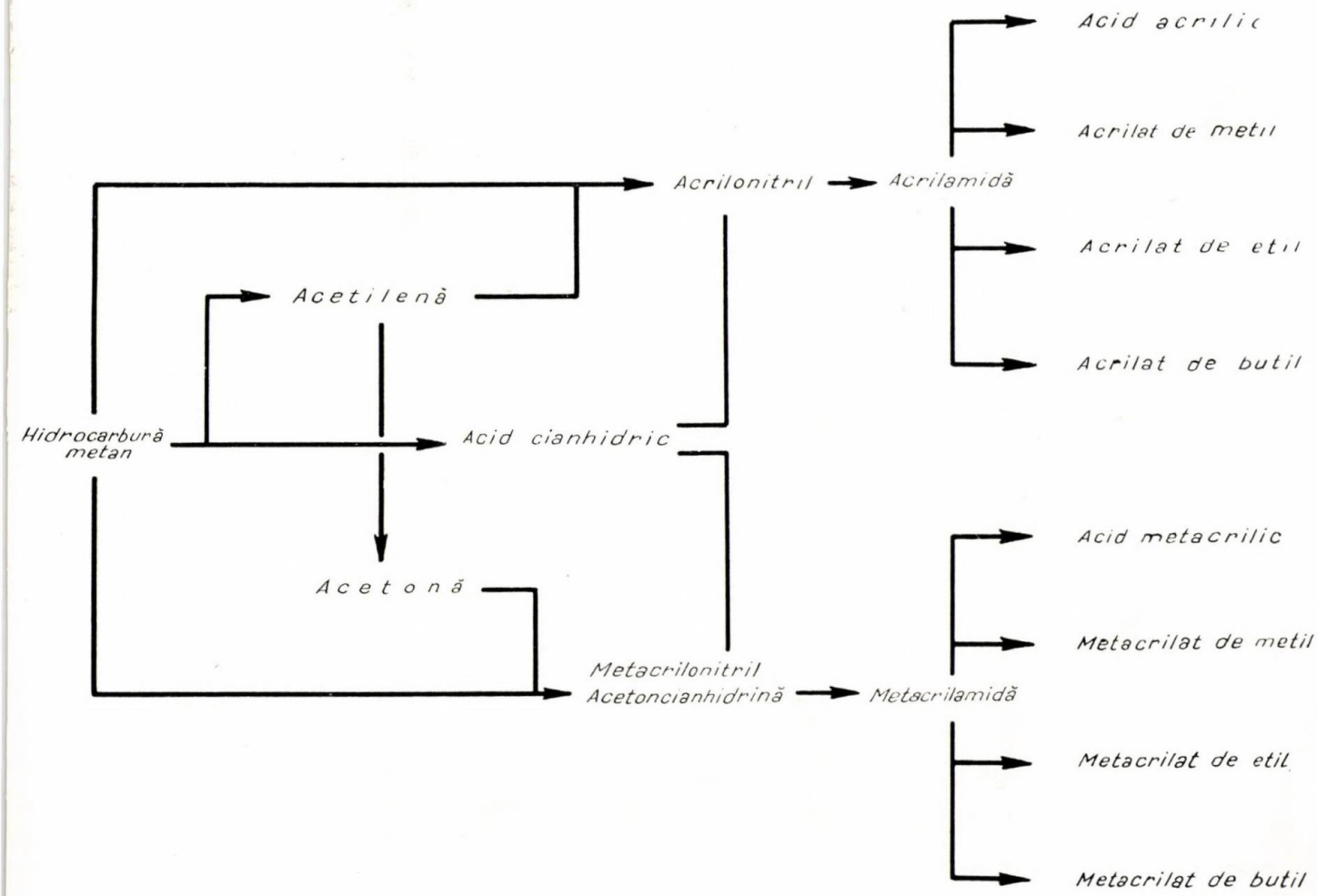
Un grup de monomeri cu numeroase utilizări în industria fibrelor sintetice, a cauciucurilor sintetice speciale și a materialelor plastice este constituit de derivații acrilici și metacrilici, printre care se enumeră: acrilonitrilul, acrilamida, acidul acrilic, acrilatul de metil, acrilatul de etil, acrilatul de butil, metacrilonitrilul, metacrilamida, acidul metacrilic, metacrilatul de metil, metacrilatul de etil și metacrilatul de butil.

La aceștia se pot adăuga și alți compuși (acrilatul de 2-etil-hexil, metacrilatul de cetil etc.), care se pot obține prin reesterificarea monomerilor inferiori cu alcooli superiori.

În figura 1 se arată sinteza principalilor monomeri acrilici realizată pe baza proceselor de chimizare a metanului, din care se obțin acetilena și acidul cianhidric folosite în continuare la obținerea acrilonitrilului, prin a cărui hidroliză rezultă amida, acidul și esterii acrilici, și la obținerea acetoncianhidrinei, respectiv a metacrilonitrilului, prelucrate la amida, acidul și esterii metacrilici.

Produșii intermediari care se supun hidrolizei și esterificării (acrilonitrilul și metacrilonitrilul) au fost obținuți recent tot prin procese petrochimice și din hidrocarburile C_3 și C_4 pe calea amonolizei oxidative a propenei și izobutenei. Materia primă în aceste

Fig. 1. Schema chimizării hidrocarburilor C_1, C_3 și C_4 la monomeri acrilici.



sinteze o constituie gazele de la cracarea termică a păcurii.

În cadrul Institutului CHIMIGAZ — Mediaș s-a studiat sinteza atît a monomerilor acrilici și metacrilici, cît și a materiilor intermediare pentru producția actuală și în perspectivă și s-a stabilit, în colaborare cu institutele de cercetări textile, pielărie și cauciuc, ICECHIM, ICEMIN, uzina Teba — Arad, uzina Carbosin — Copșa-Mică, modul de aplicare a principalilor polimeri acrilici și metacrilici.

În cele ce urmează se vor prezenta unele rezultate obținute și, mai ales, linia de cercetare urmată de colectivele Institutului CHIMIGAZ.

Procedeele de sinteză a monomerilor acrilici și metacrilici

Pentru sinteza monomerilor acrilici s-au aplicat pe scară industrială pînă în ultimii ani două procedee:

Procedeul din etilencianhidrină. Acest procedeu se bazează pe reacția dintre oxidul de etilenă și acidul cianhidric, urmată de deshidratarea etilencianhidrinei și hidroliza și esterificarea acrilonitrilului format intermediar:

$$CH_2-CH_2 + HCN \xrightarrow[55°C]{\text{dimetilamină}} CH_2(OH)-CH_2-CN$$

$$CH_2(OH)-CH_2-CN + R-OH + H_2SO_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2=CH-COOR + NH_4HSO_4$$

Procedeul are dezavantajul folosirii mai multor faze pînă la sintetizarea acrilonitrilului, care este produsul intermediar pentru obținerea acrilaților.

Procedeul carbonilării acetilenei. Prin reacția de carbonilare a acetilenei, în prezența carbonilului de nichel și a alcoolilor, se obțin monomerii acrilici corespunzători alcoolilor:

$$5C_2H_2 + 5R-OH + CO + Ni(CO)_4 + 2HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow 5CH_2=CH-COOR + NiCl_2 + H_2O$$

Acest procedeu are dezavantajul că utilizează carbonilul de nichel care se consumă parțial în reacție, produs foarte toxic și care necesită presiuni ridicate la sinteză (minimum 100 atm); de asemenea, reacția efectuîndu-se în mediu de acid clorhidric, este necesară realizarea unei părți din instalație din materiale rezistente la acțiunea acestui acid.

Studiul preliminar efectuat a dus la concluzia că un al treilea procedeu care pornește direct de la acrilonitril are indicii tehnico-economici cei mai avantajoși, preț de cost redus și volum de investiții mic, utilizîndu-se în majoritate ca material de construcție a aparatelor oțelul.

Acrilonitrilul este o materie primă foarte accesibilă, datorită dezvoltării unor capacități mari de producție în urma extinderii producției de fibre sintetice înlocuitoare de lînă și de cauciucuri sintetice speciale (copolimeri butadienă — acrilonitril), iar consumul de acrilonitril pentru monomerii acrilici este relativ redus în comparație cu acela pentru produsele menționate; de aceea s-a putut trece la transpunerea pe scară industrială a acestui procedeu și în țara noastră.

În cazul cînd se urmărește obținerea monomerilor metacrilici se utilizează fie acetoncianhidrina rezultată în reacția dintre acetonă și acid cianhidric, fie metacrilonitrilul.

Pentru elaborarea tehnologiilor de sinteză a monomerilor acrilici și metacrilici și de prelucrare la diferite materiale plastice cu o utilizare extrem de diversă au fost efectuate cercetările necesare în cadrul Institutului CHIMIGAZ — Mediaș.

Cercetările au dus la definitivarea tehnologiilor principalilor monomeri, utilizați în cantitățile cele mai mari și pentru sortimentele cele mai numeroase, așa cum se arată în figura 1. Pe de altă parte s-au efectuat și cercetările pentru obținerea materiilor prime și petrochimice sau a produșilor intermediari.

Reacțiile de la sinteza monomerilor acrilici și metacrilici

În prima fază, acrilonitrilul este supus hidrolizei parțiale, în prezența acidului sulfuric:

$$CH_2=CH-CN + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2=CH-C(=O)-NH_2$$

În mod corespunzător, pentru compușii metacrilici acetoncianhidrina se supune unei reacții de deshidratare și de hidroliză parțială:

$$CH_3-C(CH_3)(OH)-CN \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2=C(CH_3)-C(=O)-NH_2$$

Aceste reacții sînt influențate în special de concentrația acidului sulfuric, de puritatea nitrilului sau a cianhidrinei, de conținutul în apă, de raportul dintre reactanți, de temperatura și de timpul de reacție.

La amidarea acrilonitrilului este necesară o concentrație de 80—90% a acidului sulfuric. La concentrații mai mari se formează un produs greu de prelucrat, hidrolizat incomplet la amidă, iar la concentrații mai mici, respectiv la un conținut mai mare de apă, are loc o hidroliză avansată, urmată de reacții secundare nedorite.

La deshidratarea și amidarea acetoncianhidrinei este necesară o concentrație de 100% a acidului sulfuric. Datorită deshidratării se formează dubla legătură, în timp ce apa rezultată servește la hidroliza parțială a metacrilonitrilului la metacrilamidă.

Reacțiile decurg cu formarea unui compus de adiție între nitril sau cianhidrină și acid sulfuric:

$$CH_2=CH-CN + H_2O + H_2SO_4 \rightarrow$$
$$[CH_2=CH-C(=O)-NH_3]^+ [HSO_4]^-$$

Acesta se descompune ulterior cu formarea amidei respective sau se hidrolizează pînă la acid acrilic:

$$[CH_2=CH-C(=O)-NH_3]^+ [HSO_4]^- \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2=CH-C(=O)-NH_2 + H_2SO_4$$

$$[CH_2=CH-C(=O)-NH_3]^+ [HSO_4]^- + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2=CH-C(=O)-OH + NH_4HSO_4$$

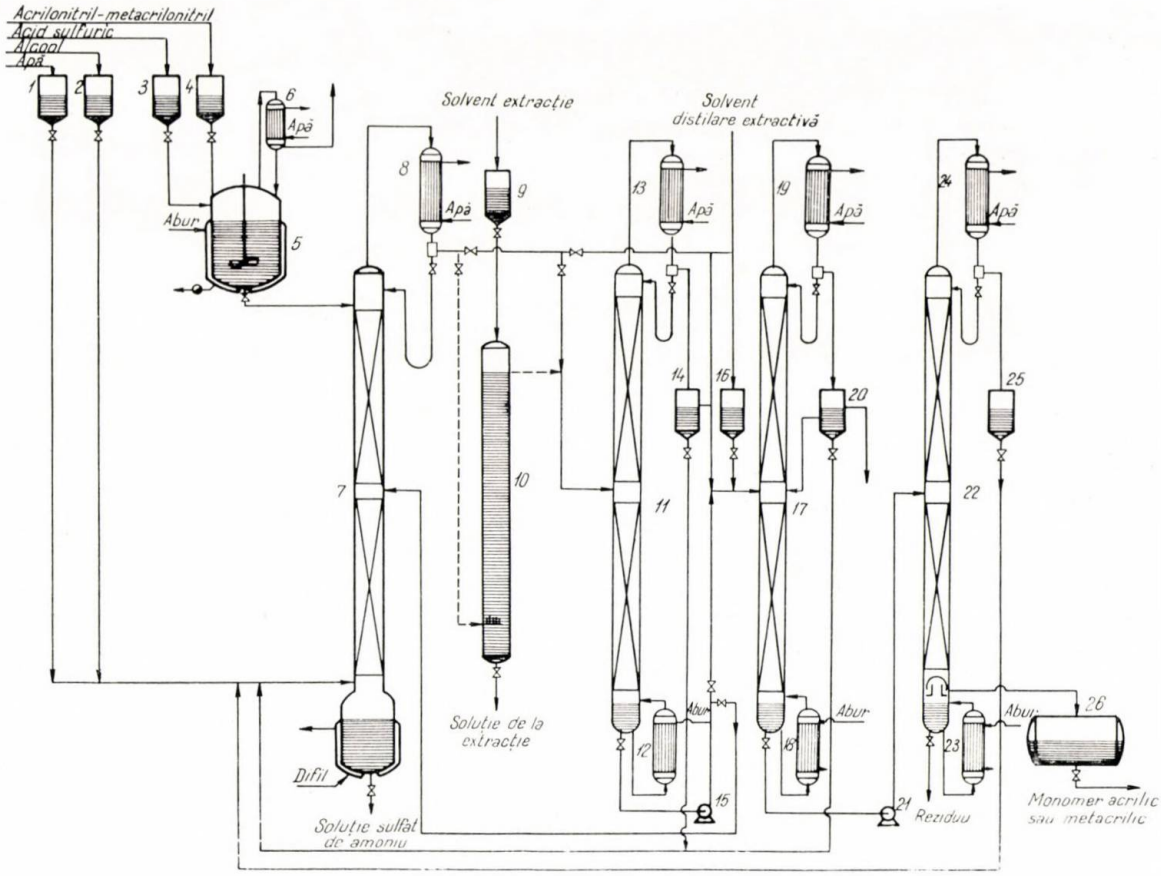


Fig. 2. Schema instalației de sinteză a monomerilor acrilici:

1, 2, 3, 4 — vase de dozare; *5* — reactor acrilamidă-metacrilamidă; *6* — condensator de reflux; *7* — reactor de hidroliză-esterificare; *8, 13, 19, 24* — condensatoare; *9* — vas solvent de extracție; *10* — coloană de extracție; *11* — coloană de separare a acidului acrilic sau metacrilic; *12, 18, 23* — încălzitoare; *14* — vas ester brut; *15, 21* — pompe centrifuge; *16* — vas solvent de distilare; *17* — coloană de deshidratare a monomerului; *20* — vas monomer deshidratat; *22* — coloană de fracționare; *25* — vas ester și alcool; *26* — rezervor monomer acrilic sau metacrilic.

Pentru prima reacție este necesară o temperatură de 80—90°C, și pentru a doua o temperatură de 130—140°C. La temperaturi mai scăzute reacțiile sînt incomplete, iar la temperaturi mai ridicate se intensifică reacțiile de descompunere și de polimerizare.

În mod obișnuit se lucrează cu un mic exces de acid sulfuric, pentru a se deplasa echilibrul reacției, în timp ce apa se introduce în cantități aproximativ echimoleculare, cantitățile mai mici cauzînd consumarea incompletă a nitrilului, iar acelea mari hidroliza avansată.

În funcție de condițiile de lucru alese, durata reacțiilor poate fi redusă la cîteva minute, ele decurgînd astfel cu viteze destul de mari.

Amida formată — în special acrilamida — se poate separa din amestecul de reacție prin neutralizarea acidului sulfuric cu agenți alcalini (amoniac sau hidroxid de calciu), urmată de eliminarea sulfatului rezultat. Soluțiile rezultate sînt supuse concentrării și cristalizării amidei sau se trec direct la polimerizare.

Dacă, însă, se urmărește obținerea acidului acrilic sau a esterilor acrilici menționați, amestecul rezultat la amidare, fără neutralizarea acidului sulfuric, este supus unui proces de hidroliză și unui proces de esterificare. Principiul de lucru constă în suprapunerea acestor două procese și se realizează într-un aparat sub forma unei coloane cu umplutură.

Reacțiile de bază sînt:

$$CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 + H_2SO_4 + H_2O + R-OH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR + NH_4HSO_4$$

$$CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 + H_2SO_4 + H_2O + R-OH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR$$

$R = -CH_3, \quad -C_2H_5, \quad -C_4H_7, \quad -H.$

Reacția de esterificare este influențată de puritatea amidei introduse la esterificare, de temperatura de reacție — în diferite părți ale reactorului —, de raportul dintre reactanți și de timpul de reacție.

Dacă se folosește o amidă care are o concentrație scăzută, conținînd ca impurități compuși de hidroliză sau de polimerizare, randamentul scade simțitor.

Deosebit de important este regimul termic al coloanei de hidroliză-esterificare. În principiu, la partea inferioară a coloanei și în blaz este necesară menținerea unei temperaturi suficient de ridicate (150—250°C) pentru evitarea acumulării de monomeri acrilici, deoarece altfel este favorizată formarea unor polimeri, care cauzează scăderea randamentului. Această temperatură nu trebuie însă să fie nici prea ridicată pentru că se formează cantități apreciabile de esteri în urma contactului alcoolilor cu acidul sulfuric sau alte produse de deshidratare sau descompunere termică. La vîrful colcanei este necesară menținerea unei temperaturi care să permită trecerea vaporilor de monomeri acrilici, alcool nereacționat și apă.

De obicei se utilizează un exces de apă pentru hidroliză și de alcooli pentru esterificare (2—5 moli la un mol acrilonitril). În felul acesta se favorizează deplasarea echilibrului în formarea esterului, consumîndu-se aproape integral acidul acrilic sau metacrilic format intermediar. Nu este recomandabilă introducerea unor cantități prea mari de alcool sau de apă, deoarece separarea monomerilor din amestecul rezultat în reacție devine mai dificilă.

Condițiile de reacție menționate depind, de asemenea, de natura alcoolului folosit la esterificare, existînd pentru fiecare condiții optime determinate.

Descrierea procesului tehnologic

În figura 2 este reprezentată schema tehnologică simplificată a unei instalații pentru sinteza monomerilor acrilici și metacrilici considerați: acizii acrilici și metacrilici, esterii metilici, etilici și butilici. Se menționează faptul că toate fazele realizate în instalația de sinteză, separare și purificare, sînt efectuate în mod continuu.

Astfel, în reactorul de amidare *5* se introduc concomitent acrilonitrilul, acidul sulfuric și cantitatea corespunzătoare de apă din vasele de dozare *3* și *4*, menținîndu-se o temperatură cuprinsă între 80 și 130°C. În locul acrilonitrilului se poate introduce metacrilonitril sau acetoncianhidrină, cînd se ajunge la sintetizarea esterilor metacrilici. Formarea amidei are loc cu randamente mai mari de 95%.

Din reactorul de amidare, compusul amidă-acid sulfuric este trecut la partea superioară a coloanei de esterificare *7*, în timp ce la partea inferioară a coloanei se aduc alcoolul și apa din vasele de dozare *1* și *2*, în proporțiile optime stabilite pentru fiecare monomer acrilic. În cazul obținerii acizilor acrilici și metacrilici se introduce numai apă. Prin contactul dintre acești reactanți care circulă în contracurent se realizează în aceeași fază atît hidroliza cît și esterificarea. În blazul coloanei rămîne soluția de sulfat acid de amoniu, epuizată aproape complet, cu un conținut mic de polimeri, inhibitori etc.

Soluția de sulfat de amoniu se evacuează continuu din instalație și se supune unor operații de neutralizare, purificare, concentrare, cristalizare și uscare, rezultînd sulfat de amoniu care se folosește ca îngrășămînt mineral.

Pe la vîrful coloanei iese un amestec de vapori de acid și ester acrilic (25—55%), alcool nereacționat și apă.

Prelucrarea acestui amestec se face în principal în mai multe coloane, în funcție de compoziția și natura alcoolului folosit la esterificare. Procesul de separare a esterilor acrilici din amestecul rezultat în coloana de esterificare se bazează pe distilarea succesivă a unor amestecuri azeotrope de ester-alcool, ester-apă, urmată de redistilarea esterului.

În prealabil, în cazul cînd s-a folosit un exces mare de alcool se poate supune amestecul brut la o extracție în coloana *10* cu un lichid anumit din vasul de măsură *9*. În cursul procesului de extracție o parte din alcoolul obținut în amestec cu esterul trece în lichidul de extracție, realizîndu-se astfel o creștere a conținutului de ester din amestec și ușurîndu-se astfel prelucrarea ulterioară.

Amestecul rezultat la extracție sau amestecul brut ieșit de la esterificator — în cazul cînd conținutul de alcool nu este prea mare — se trece la coloana *11* pentru separarea acidului acrilic format intermediar în coloana *7* și neesterificat complet. Pe la vîrful coloanei distilă un amestec de azeotropi monomer acrilic (acid și ester), apă și alcool. Amestecul condensat este acumulat în vasul de separare *11*: stratul inferior bogat în apă, acid și ester acrilic și alcool este trecut la coloana de esterificare, iar stratul superior bogat în monomer acrilic se introduce în coloana următoare *17*, în care se aduce și produsul de la fundul colcanei *11*, în scopul deshidratării complete. În unele cazuri nu sînt necesare distilarea și separarea acidului acrilic, datorită faptului că acesta a fost consumat aproape integral în reactorul de esterificare, și astfel amestecul se poate trece direct la coloana de deshidratare.

Apa conținută în amestecul introdus în coloana *17* și majoritatea alcoolului distilă prin formarea unor amestecuri azeotrope care se reciclează la esterificare, rămînînd la baza coloanei esterul brut. Pentru concentrarea acidului acrilic este necesară introducerea în coloană a unui solvent care formează cu apa un amestec azeotrop, avînd un punct de fierbere mai scăzut decît amestecul azeotrop acid acrilic — apă ($t = 100$°C).

Monomerul acrilic sau metacrilic fără apă este introdus în coloana de fracționare *27*, separîndu-se pe la vîrf un amestec de alcool-ester, care se reintroduce în reactorul de esterificare, și, în apropierea bazei, monomerul acrilic purificat, care se acumulează în rezervorul *20*, în timp ce reziduurile sînt evacuate din instalație.

Randamentul total este cuprins între 85 și 90% față de acrilonitril sau acetoncianhidrină.

Avantajele procedeelor descrise

Procedeele descrise — atît cele de sinteză a monomerilor acrilici cît și cele de sinteză a monomerilor metacrilici — se bazează pe materii prime petrochimice, acrilonitrilul și metacrilonitrilul sau acetoncianhidrina, obținute pe scară industrială în țara

noastră; în anii următori este prevăzută o importantă creștere a acestei producții.

În afară de faptul că aceste materii prime sînt accesibile și au un preț de cost redus, procedeele menționate mai prezintă următoarele avantaje:

— folosirea unor tehnologii de sinteză și separare continue;

— posibilitatea automatizării instalațiilor;

— reutilizarea și reintroducerea în circuit a tuturor fracțiunilor rezultate la separarea și purificarea monomerilor;

— valorificarea sulfatului acid de amoniu din soluțiile reziduale de la coloana de esterificare, la producerea sulfatului de amoniu folosit ca îngrășămînt;

— asigurarea purității monomerilor necesari în polimerizări și copolimerizări;

— folosirea unor materiale de construcție accesibile pentru aparatură.

Perspectivele de dezvoltare

În ultimul timp pentru producerea acrilonitrilului s-a aplicat un nou procedeu de sinteză prin amonoliza oxidativă a propenei, care are avantaje deosebite față de procedeul de sinteză din acetilenă și acid cianhidric — cel mai răspîndit pînă în prezent. Procedeul necesită un volum de investiții și un preț de cost mult mai reduse — aproape la jumătate — și oferă atît posibilitatea realizării unei purități satisfăcătoare a produsului supus polimerizării și prelucrării la fibre cît și obținerea concomitentă a acrilonitrilului cu alte produse ușor de valorificat, acidul cianhidric și acrilonitrilul.

Printr-un procedeu asemănător se poate obține din izobutenă, prin amonoliză oxidativă, metacrilonitrilul care va avea, de asemenea, un preț de cost scăzut.

Datorită scăderii prețului de cost al acetonitrilului și al metacrilonitrilului va fi posibilă și reducerea prețului de cost al monomerilor acrilici și metacrilici, precum și al materialelor plastice sau al fibrelor sintetice obținute din aceștia.

Principalele utilizări ale monomerilor acrilici și caracteristicile produșilor rezultați

Monomerii acrilici pot fi polimerizați cu ușurință prin metodele cunoscute, obținîndu-se o gamă largă de produse, ale căror caracteristici și utilizări sînt determinate în special de următorii factori:

Metoda de polimerizare. În funcție de produsul dorit se utilizează polimerizarea în bloc (produse sub formă de plăci, bare sau tuburi), polimerizarea în soluție (adezivi pentru tratarea betoanelor, hîrtiei, aditivi), polimerizarea în suspensie (perle pentru prelucrarea prin injecție) și polimerizarea în emulsie.

Natura și compoziția polimerilor. La aceeași metodă de polimerizare caracteristicile și deci și utilizările produselor depind, în primul rînd, de monomerul supus polimerizării. Esterii alcoolului metilic pot da produse dure, care sînt apte de prelucrare prin așchiere, în timp ce esterii superiori dau produse mai elastice sau chiar moi.

În scopul modificării caracteristicilor produșilor rezultați la polimerizare și în special pentru schimbarea temperaturii de înmuiere, a rigidității, a aderenței și a rezistenței chimice, se aplică procedee de copolimerizare a unor monomeri acrilici și vinilici.

Condițiile de polimerizare. Diferiții factori care intervin la efectuarea polimerizării, printre care se citează temperatura, natura și concentrația inițiatorului de polimerizare, prezența și natura mediului de dispersie, sistemul de agitare conferă produselor anumite proprietăți și de aceea condițiile de lucru sînt bine selecționate în vederea obținerii unor produse cu caracteristici superioare, constante și cu greutatea moleculară determinată.

Principalii produși rezultați la polimerizarea sau la copolimerizarea monomerilor acrilici și utilizările cele mai importante sînt:

— Sticla organică incoloră sau colorată, transparentă sau opacă, obținută prin polimerizarea metacrilatului de metil; se utilizează pe scară largă în industria construcției de avioane și de autovehicule, precum și la prelucrarea de obiecte decorative. În cazul aplicării unei copolimerizări cu mici cantități de alți monomeri acrilici se poate ridica temperatura de înmuiere și se ameliorează capacitatea de prelucrare la cald; în această formă se utilizează la obținerea obiectelor tehnico-sanitare (vane de baie, chiuvete de baie, chiuvete de bucătărie) prin modelare.

— Perle de diferiți copolimeri care pot fi prelucrați prin extrudere și injecție, obținîndu-se diferite bunuri de consum sau obiecte decorative (piese de la reclamele luminoase, corpuri de iluminat, piese pentru aparate medicale, stilouri etc.).

— Produse utilizate în industria pielăriei și în industria textilă:

a) lac elastic pentru fețele artificiale ale pieilor, în special în marochinărie;

b) apret pentru impermeabilizarea țesăturilor de fibre sintetice poliamidice (relon, nylon);

c) apret permanent pentru țesăturile de celofibre și bumbac, lînă;

d) lianți pentru imprimarea cu pigmenți;

e) lianți pentru firele de pe dosul covoarelor, în scopul măririi aderenței și a durabilității;

f) lianți pentru obținerea materialelor textile nețesute.

— Produse pentru acoperirea și impermeabilizarea betoanelor și a azbocimentului.

— Aditivi pentru uleiurile minerale, care îmbunătățesc proprietățile de gresare la temperaturi ridicate sau în condiții speciale de lucru.

— Adezivi pentru benzi nitrocelulozice sau de policlorură de vinil transparente.

— Agenți de încleiere în masă pentru hîrtia de lux.

— Lacuri pentru poligrafie.

— Polimeri pe bază de poliacrilamidă, utilizați în industria minieră la instalațiile de flotație a metalelor neferoase și la prelucrarea caolinului.

— Polimeri pe bază de poliacrilamidă pentru tratarea solurilor, în scopul stabilizării hidrice — consolidări pentru sistemele de irigație sau pentru reținerea umidității în sol în perioadele de secetă, asigurînd creșterea producției agricole.

Instalație semiindustrială pentru fabricarea germaniului de înaltă puritate

I. Moldovan, Ana Moscovici, C. Teodorescu și V. Gaciu

Leforditva. T42635/65

Elementul germaniu, a cărui utilizare în industria electrotehnică și electronică ca semiconductor crește continuu, se găsește în natură în stare dispersă (7.10^{-4} %).

Dată fiind concentrația redusă a germaniului în minereurile de fier, neferoase și cărbuni, 10—100 p.p.m., extracția sa ridică probleme complexe legate de tehnologia separării lui de celelalte elemente.

Tehnologia de extracție a germaniului din minereuri și cărbuni cuprinde două etape:

— obținerea concentratului de germaniu;

— obținerea germaniului pur din concentratele de germaniu.

Schema simplificată de extragere a germaniului este arătată în figura 1.

Procesul tehnologic de obținere a concentratului de germaniu în prima etapă diferă, funcție de natura materiei prime. El nu poate fi separat de procesul tehnologic de extragere a metalelor (Cu, Pb, Zn, Cd, Fe) din minereuri și de anumite produse organice (gudroane, fenoli) din cărbuni. În acest caz, instalația pentru obținerea concentratului de germaniu devine o anexă a industriei respective (neferoase și cărbune).

Procesul tehnologic de obținere a germaniului pur din concentrate de germaniu este același, indiferent de natura materiei prime, și poate fi realizat într-o instalație independentă.

În țara noastră a fost construită recent o instalație de prelucrare a concentratelor de germaniu și a deșeurilor de germaniu provenite de la fabricarea semiconductoarelor în vederea obținerii germaniului pur, pe baza cercetărilor făcute la ICECHIM.

Procesul tehnologic realizat cuprinde următoarele faze:

— atacul concentratelor cu acid clorhidric și al deșeurilor cu clor gazos în soluție acidă;

— purificarea tetraclorurii de germaniu;

— hidroliza tetraclorurii de germaniu pure;

— uscarea și calcinarea bioxidului de germaniu;

— reducerea bioxidului de germaniu cu H_2 la 650°C;

— topirea pulberii de germaniu în azot (N_2) la 1 000°C;

— purificarea prin topire zonară a germaniului.

Schema instalației este redată în figura 2.

Atacul concentratelor cu acid clorhidric și al deșeurilor cu clor gazos în soluție acidă

Atacul concentratelor de germaniu cu acid clorhidric și al deșeurilor cu clor gazos în soluții acide are drept scop trecerea germaniului în formă de tetraclorură de germaniu, care la temperatura de 83°C începe să distile. La atacul concentratelor și deșeurilor au loc următoarele reacții principale:

$$GeO_2 + HCl = GeCl_4 + H_2O + 42{,}4 \text{ kcal.}$$

$$Ge + 2Cl_2 = GeCl_4 + 130 \text{ kcal.}$$

Tetraclorura de germaniu separată prin distilare de majoritatea elementelor ce compun materialul tratat se condensează și se colectează sub forma unui lichid uleios transparent, cu densitatea 1,88.

Tabela 1

Denumirea clorurilor 1	$GeCl_4$	$FeCl_4$	$AlCl_3$	$CuCl_2$	$MgCl_2$	$SbCl_3$	BCl_3	$AsCl_3$	$SiCl_4$
Temperatura de fierbere, °C 2	83	315	180	1 366	1 418	223	12,5	130	57

Tabela 2

Conținutul de As în $GeCl_4$ brută 1	Conținutul de As în $GeCl_4$ rectificată 2			
	în absența clorului 3	în prezența clorului 4	în prezența $FeCl_3$ fără clor 5	în prezența $FeCl_3$ și a clorului 6
5.10^{-1}	3.10^{-2}	6.10^{-3}	2.10^{-2}	6.10^{-4}
5.10^{-4}	1.10^{-4}	5.10^{-5}	—	$<5.10^{-5}$

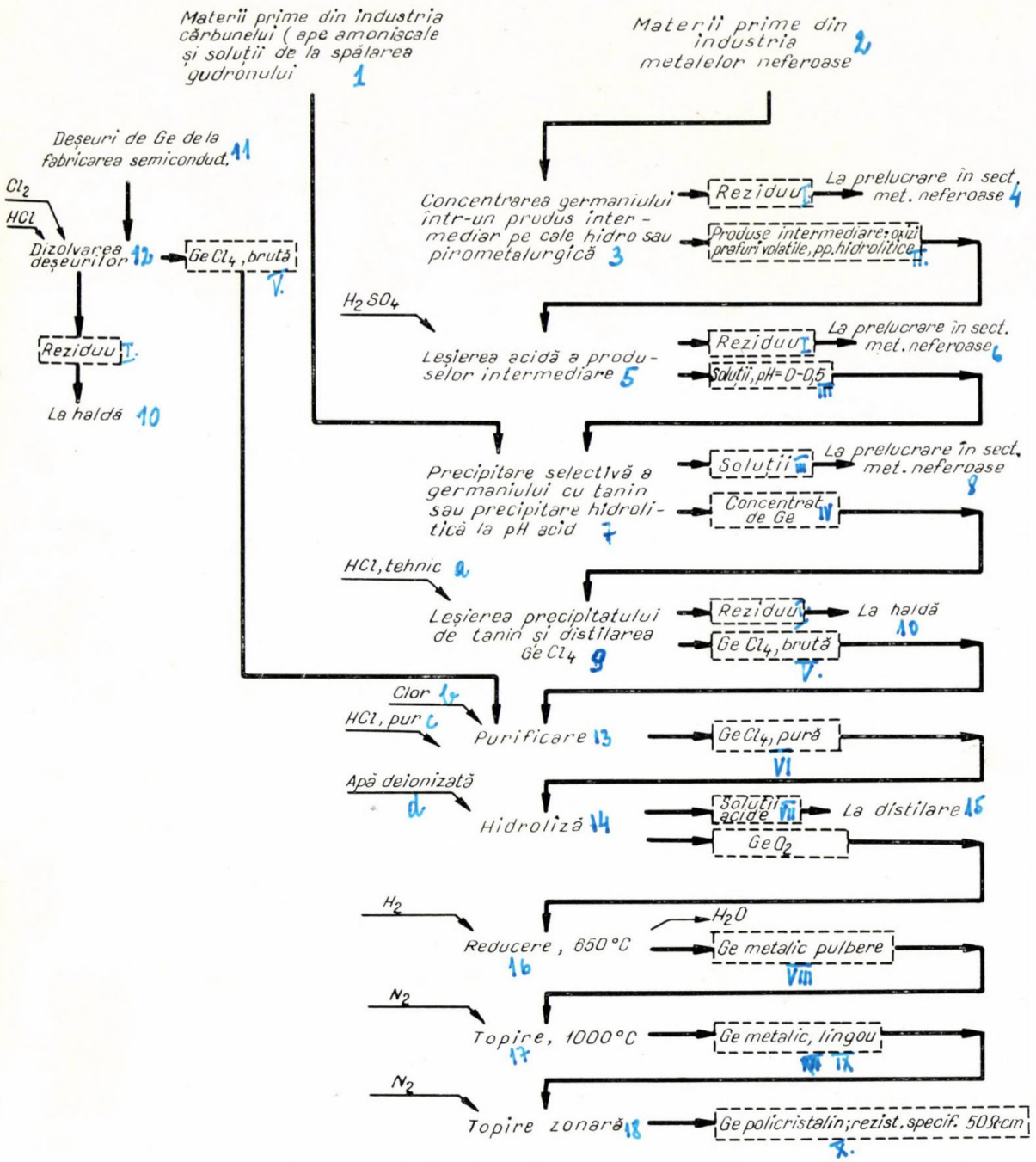


Fig. 1. Schema tehnologică de obținere a germaniului.

Purificarea tetraclorurii de germaniu

Purificarea tetraclorurii de germaniu constituie una dintre fazele cele mai importante ale procesului tehnologic de care depinde puritatea produsului final, germaniu policristalin. Ea a fost efectuată pe cale chimică prin rectificare într-o coloană cu talere, din sticlă de cuarț.

Prin rectificare, tetraclorura de germaniu se separă de majoritatea metalelor, ale căror cloruri au punctele de fierbere mai joase sau mai ridicate decît al acesteia.

Punctele de fierbere ale cîtorva metale ce se întîlnesc mai frecvent ca impurități în tetraclorura de germaniu sînt arătate în tabela 1.

Triclorura de siliciu și triclorura de bor cu punctele de fierbere la 12,5 și 57°C se concentrează în fracțiunea de cap a distilării, triclorura de arsen cu punctul de fierbere la 130°C apare în fracțiunea de coadă a distilării, iar celelalte cloruri rămîn în blaz. De aceea, de obicei s-a colectat o fracțiune intermediară, care constituie circa 85% din tetraclorura inițială supusă distilării.

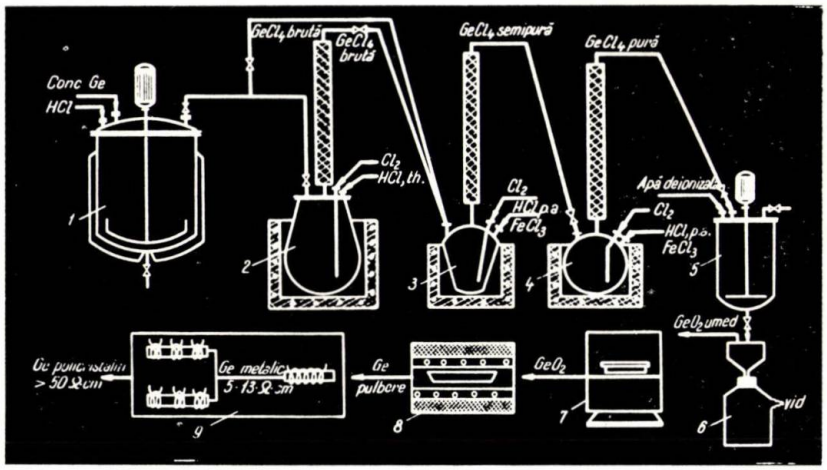


Fig. 2. Schema instalației de obținere a germaniului din concentrate și deșeuri de germaniu:

1 — autoclavă emailată antiacid; *2* — coloană de distilare din sticlă Jena; *3* — coloană de rectificare din sticlă Jena; *4* — coloană de rectificare din cuarț; *5* — vas de hidroliză cu agitator; *6* — vas de filtrare; *7* — etuvă pentru uscare-calcinare la 260°C; *8* — cuptor cu silice pentru reducere; *9* — cuptor de topire și topire zonară cu generator de înaltă frecvență.

Purificarea tetraclorurii de germniu de tetraclorura de arsen constituie totuși problema cea mai grea, din cauza tensiunii de vapori ridicate a $AsCl_3$ la temperatura de 80—90°C.

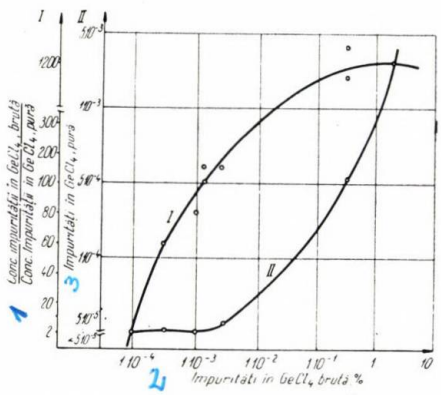


Fig. 3. Diagrama gradului de purificare, funcție de concentrația As în $GeCl_4$ brută.

Pentru a mări eficacitatea purificării de arsen a tetraclorurii de germaniu în timpul operației de rectificare s-au introdus oxidanți, clor gazos și $FeCl_3$ drept catalizator, care oxidează combinațiile arsenului trivalent la combinații ale arsenului pentavalent nevolatile (tabela 2).

Eficacitatea purificării prin rectificare în prezență de oxidanți se poate vedea din tabela 3 și figura 3.

Gradul de separare a $GeCl_4$ de impurități este mare, de 100—1 000 ori la conținuturi inițiale de arsen de ordinul unităților pînă la zecimi de procente, și mic, de 6—2 ori la conținuturi inițiale de arsen de ordinul a 1.10^{-2}—1.10^{-4}% (curba *I* din fig. 3).

Pentru a atinge puritatea de 1—10 p.p.m. impurități în $GeCl_4$ pură cerută de procesul tehnologic sînt necesare una sau două trepte de rectificare, în funcție de conținutul de impurități în $GeCl_4$ brută. Dacă se pleacă de la procente de As în $GeCl_4$, cum este cazul celei obținute prin prelucrarea concentratelor de germaniu, sînt necesare două trepte de purificare. Cînd se pleacă de la conținuturi de ordinul a 1.10^{-3}—1.10^{-4}% As în $GeCl_4$, cum este cazul celei obținute prin prelucrarea deșeurilor de germaniu de la fabricarea semiconductoarelor, este necesară numai o singură treaptă de purificare.

Siliciul, magneziul, aluminiul, fierul, borul, impurități frecvente în $GeCl_4$ brută, apar în $GeCl_4$ rectificată dacă conținutul lor inițial depășește valori de ordinul a 1.10^{-3}.

Prezența impurităților Si, Mg, Al, Fe, B în fracțiunea pură de $GeCl_4$ se datorește atît antrenărilor mecanice cît și contactului dintre $GeCl_4$ cu materialul aparaturii care adeseori conține aceste elemente.

Tabela 3

Conținutul inițial de impurități în $GeCl_4$, %	Conținutul de impurități în $GeCl_4$ pură, %	Gradul de purificare, x_L/x_0 *
2,8	3.10^{-3}	1 000
0,5	4.10^{-3}	120
4.10^{-3}	7.10^{-4}	6
$1{,}7.10^{-3}$	7.10^{-4}	2,1
1.10^{-3}	4.10^{-4}	2,2
5.10^{-4}	3.10^{-4}	1,7
5.10^{-5}	1.10^{-4}	2

* x_L — concentrația impurităților în $GeCl_4$ brută;
x_0 — concentrația impurităților în $GeCl_4$ pură.

Hidroliza tetraclorurii de germaniu pure

Tetraclorura de germaniu pură, avînd un conținut de impurități de 1—10 p.p.m, s-a hidrolizat cu apă deionizată, obținîndu-se bioxid de germaniu conform reacției:

$$GeCl_4 + 2H_2O \rightleftharpoons GeO_2 + 4HCl$$

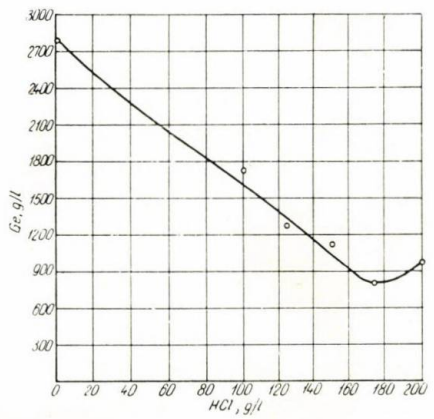


Fig. 4. Diagrama solubilității GeO_2 în soluții de acid clorhidric.

Reacția de hidroliză este reversibilă; ea se deplasează spre dreapta cînd aciditatea soluției este mai mică de 225 g/l HCl.

Solubilitatea bioxidului de germaniu în apă este de circa 4 g/l, ea scade la minimum (circa 1—1,2 g/l) în soluții cu 150—170 g/l HCl, după care crește din nou cu mărirea concentrației soluției în acid clorhidric (fig. 4). Din această cauză s-a ales raportul de hidroliză $GeCl_4$: apă = 1:8.

Uscarea și calcinarea bioxidului de germaniu

Bioxidul de germaniu se usucă la 120°C și se calcinează la 250°C în etuvă.

Temperatura de calcinare a fost stabilită în urma trasării diagramei termogravimetrice (fig. 5). Din

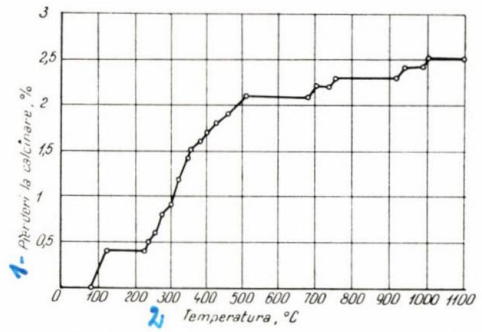


Fig. 5. Diagrama termogravimetrică a calcinării bioxidului de germaniu.

diagramă se vede că punctul critic unde bioxidul de germaniu începe să piardă apa de cristalizare este temperatura de 220°C.

Tabela 4

Elementul	Coeficientul de repartiție	Elementul	Coeficientul de repartiție
B	10	Bi	0,02
Al	0,10	Li	20,01
Ga	0,10	Zn	0,01
In	0,001	Cu	$1{,}5.10^{-5}$
F	0,12	Ag	$1{,}5.10^{-6}$
As	0,04	Au	3.10^{-5}
Sb	0,003	Ni	5.10^{-6}

Topirea germaniului pulbere

Germaniul metalic, sub formă de pulbere neagră, s-a topit apoi la 1 000°C într-un cuptor încălzit cu curenți de înaltă frecvență.

Germaniul metalic obținut posedă o rezistivitate de 5—13 Ω.cm, ceea ce corespunde unui conținut în impurități de 1 p.p.m.

Topirea zonară

Rezistivitatea de 5—13 Ω.cm nu este suficientă pentru introducerea germaniului în fabricația semiconductoarelor. A fost necesară continuarea purificării prin topire zonară pînă ce s-a atins o rezistivitate > 50 Ω.cm, corespunzătoare unui conținut în impurități de 10^{-15}—10^{-14} atomi. cm^{-3}. Rezistivitatea de-a lungul barei de germaniu obținută după 10 treceri prin zona topită este arătată în figura 6.

Conform principiului topirii zonare, impuritățile cu coeficientul de repartiție < 1 se vor aduna la capătul lingoului către care se deplasează zona topită.

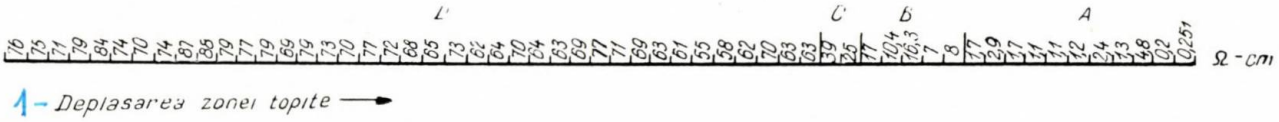


Fig. 6. Rezistivitatea de-a lungul barei de germaniu după 10 treceri.

Reducerea bioxidului de germaniu cu hidrogen

Bioxidul de germaniu calcinat se reduce cu hidrogen la 650°C pentru a nu se volatiliza monooxidul de germaniu cu p.f. = 710°C.

Viteza procesului de reducere a fost determinată experimental în funcție de o serie de parametri: suprafața de reducere, viteza curentului de hidrogen și grosimea stratului de bioxid de germaniu.

Borul cu coeficientul de repartiție > 1 se va acumula la partea opusă deplasării zonei topite (tabela 2).

Germaniul obținut supus zonării a conținut numai impurități cu coeficientul de repartiție < 1.

În concluzie, se poate afirma că germaniul policristalin, obținut în instalația construită pe baza procesului tehnologic ICECHIM, corespunde din punct de vedere calitativ cerințelor impuse de procesul fabricării semiconductoarelor.

Cadrele noastre de specialiști, în marea lor majoritate, lucrează cu devotament și simț de răspundere la locurile lor de muncă, se preocupă de lărgirea cunoștințelor lor profesionale, de însușirea tehnicii moderne și au adus o mare contribuție la obținerea realizărilor noastre în toate ramurile economiei naționale.

(Din Raportul prezentat la Congresul al III-lea al P.M.R. de tov. Gheorghe Gheorghiu-Dej).

INGINERIA CHIMICĂ

Em. Bratu

Ingineria chimică este o știință și o profesiune a secolului al XX-lea. Noțiunea de inginerie chimică a început să se contureze în preajma începutului secolului din necesitatea de a răspunde noilor direcții de dezvoltare spre care se îndrepta industria chimică din acea vreme. Noile direcții de dezvoltare erau dictate de progresul social, de ambianța tehnică favorabilă în celelalte domenii tehnice (construcții civile, mecanică, electricitate) și de noile progrese ale științei.

La sfîrșitul secolului al XIX-lea, chimia devenise o știință constituită, chimia fizică cîștiga prestigiu și, după exemplul aplicațiilor termodinamicii în mecanică, se întrevedeau și aplicații în industria chimică. Marea industrie anorganică — singura industrie chimică la scară mare de atunci — căuta noi căi de dezvoltare, tînăra industrie petrolieră se anunța cu producții neobișnuit de mari, cerînd revizuirea practicilor curente, multe alte industrii — chimice și nechimice —, metalurgia, industria textilă, industria pielăriei ș.a., aveau nevoie de cantități din ce în ce mai mari și mai felurite de produse chimice. Industriașii — stimulați de cîștig și concurență — arătau tendința de a-și trece întreprinderile pe baze rationale; vechile reguli și practici empirice de construcție a fabricilor se cereau înlocuite cu metode raționale de proiectare, științific fundamentale.

În aceste condiții începe să se vorbească din ce în ce mai insistent de inginerie chimică și să se lucreze în spiritul acestei noțiuni. În anul 1885, profesorul H. E. Armstrong — om cu orizont larg și idei înaintate — a inițiat primul curs de inginerie chimică — la Central College din Londra — curs în care a reușit să îmbine pregătirea științifică fundamentală cu pregătirea tehnică inginerească pentru proiectarea instalațiilor industriei chimice. În anul 1901, George E. David publică primul manual de inginerie chimică (Handbook of Chemical Engineering). În anul 1908 a luat ființă Institutul american de inginerie chimică (American Institute of Chemical Engineers), iar în anul 1909 a apărut « Industrial and Engineering Chemistry », prima revistă de inginerie chimică. Tot în 1909 profesorul A. C. Crupski publică « Capitolele inițiale ale proiectării în tehnologia chimică », iar în 1912 cursul de procese și aparate este ținut de I. A. Tiscenko la Școala tehnică superioară din Moscova.

De atunci, ingineria chimică s-a dezvoltat necontenit; și-a delimitat obiectul, și-a precizat metodele teoretice și experimentale proprii de lucru, și-a dovedit utilitatea în industriile de prelucrare: chimică, petrolieră, alimentară ș.a. Publicații de specialitate — cărți, reviste, brevete — conținînd lucrări teoretice și realizări industriale apar acum în ritm accelerat; se apreciază la peste 2 000 numărul articolelor care apar anual în revistele de inginerie chimică. În acest domeniu, o intensă activitate de cercetare se constată în toate țările industriale.

Considerată ca o specialitate distinctă, ingineria chimică are legături directe și strînse cu alte științe fundamentale și tehnice: chimia, fizica, chimia fizică, tehnologia chimică, matematica, mecanica, mecanica fluidelor, termotehnica, electrotehnica și electronica și cu științele economice.

Metodele de lucru și punctul de vedere în considerarea propriului său domeniu de preocupări au evoluat, lăsînd să se distingă destul de clar cîteva etape:

Etapa inițială, în care se căutau metode științifice care să ducă la relații cantitative de proiectare.

Etapa operațiilor unitare — cu începere din anul 1923, cînd apare cartea lui Walker Lewis și Mc. Adams: The principles of chemical engineering — se caracterizează prin fixarea unui principiu general: principiul operațiilor unitare, și o sistematizare logică a preocupărilor: inginerul chimist gîndește în operații unitare. Deși se semnalează unele indicații ale noțiunii de operație unitară la Paracelsus (1527), prima precizare se găsește într-un raport al lui A. D. Little către Institutul de tehnologie din Massachusetts din 1915: « Orice proces chimic, la orice scară, poate fi descompus într-o serie coordonată de „Operații unitare" (Unit

Operations) ca, de exemplu, pulverizare, uscare, prăjire, cristalizare, filtrare, evaporare, electrolizare ș.a. Numărul acestor operații unitare de bază nu este mare și relativ puține dintre ele intervin într-un anumit proces. Complexitatea ingineriei chimice rezultă din diversitatea condițiilor de temperatură, presiune etc., în care operațiile unitare trebuie să fie executate în diferite procese și din limitările cerute de materialele de construcție și de proiectare a aparatului, impuse de proprietățile fizice și chimice ale reactanților ».

Principiul operațiilor unitare a fost foarte rodnic; el permitea un studiu cantitativ unitar, cu ajutorul a cîtorva zeci de operații unitare, al tuturor fabricațiilor — cîteva zeci de mii — din industria chimică și din industriile de prelucrare înrudite. Cărți de inginerie chimică care tratau despre una sau mai multe operații unitare apăruseră și mai devreme: prima carte a lui S o r e l asupra distilării (în care introduce una dintre metodele importante în studiul distilării) a apărut în 1893, iar H a u s b r a n d publică cartea sa despre aparate de evaporare, condensare și răcire în 1899. De atunci au apărut multe manuale de operații unitare, dar singur manualul lui G. G. B r o w n și colaboratorii (1950) poartă titlul « Unit Operations ».

Prin « Unit Operations » se înțeleg numai operațiile din fazele fizice (nechimice) ale fabricațiilor din industriile de prelucrare. În anul 1935 apare cartea lui G r o g g i n s « Unit processes in organic synthesis », care introduce noțiunea de « Unit Process » (proces unitar). Procesele unitare sînt fazele chimice de fabricație: oxidare, reducere, nitrare, sulfonare, halogenare etc. pe care le studiază individual după modelul operațiilor unitare.

Încercări de a introduce aceeași sistematizare în studiul fazelor chimice din fabricațiile anorganice nu au reușit.

Cu denumiri diferite: chemical engineering (în S.U.A.), process engineering (în Anglia), génie chimique (în Franța), Verfahrenstechnik (în Germania), noțiunea de inginerie chimică se diferențiază, în diferite țări, și în privința conținutului ei. Citām mai jos cîteva definiții ale ingineriei chimice, din care rezultă și deosebirile între înțelesul acestei noțiuni:

a) Definiția din statutul Institutului american de inginerie chimică: « Ingineria chimică este aplicarea principiilor științelor fizice, ale economiei și ale relațiilor dintre oameni la domenii care se referă direct la procedeele și la materialele necesare pentru punerea în funcțiune a acestor procedee, materia fiind tratată în aceste procedee în vederea efectuării unei schimbări de stare, de conținut de energie sau de compoziție ».

b) O altă definiție, mai recentă, adoptată în S.U.A.: « Ingineria chimică este acea ramură a ingineriei care se ocupă cu dezvoltarea și aplicarea proceselor de transformare în care intervin schimbări chimice sau anumite schimbări fizice de material. Aceste procese pot fi, de obicei, descompuse într-o serie coordonată de operații unitare fizice și procese unitare chimice. Munca inginerului chimist este îndreptată în primul rînd către proiectarea, construcția și operarea utilajului și fabricilor în care aceste operații și procese unitare sînt aplicate. Chimia, fizica și matematicile sînt științele fundamentale ale ingineriei chimice, iar științele economice, îndreptarul ei în practică ».

c) Definiția instituției britanice de ingineri chimiști (British Institution of Chemical Engineers): « Inginerul chimist este un profesionist experimentat în proiectarea, construcția și operarea instalațiilor și fabricilor în care materia suferă schimbări de stare și de compoziție ».

d) Definiția profesorului J. C a t h a l a (Toulouse): « Ingineria chimică este arta de a concepe, de a calcula, de a proiecta, de a face să se construiască și de a face să funcționeze aparatajul în care se efectuează, la scară industrială, o reacție chimică oarecare ».

Aceste definiții au în vedere ingineria chimică de tip american, care, din cauza prestigiului ei, a fost adoptată treptat și cu unele modificări și în celelalte țări cu industrie chimică dezvoltată. Numai Germania Democrată și Germania Federală se mențin într-un alt punct de vedere; în aceste țări, în locul ingineriei chimice s-a dezvoltat «tehnica procedeelor (Verfahrenstechnik) », iar în locul inginerului chimist există inginerul de tehnica procedeelor (Verfahrens-Ingenieur), care se situează între chimistul (Chemiker) teoretician, experimentator sau tehnolog și inginerul constructor de mașini. Inginerul de tehnica procedeelor are un pronunțat caracter mecanic și cunoștințele strict necesare de chimie și chimie fizică.

În complexitatea industriei chimice moderne, inginerul chimist are rol determinant — ca inițiator coordonator sau executant — în toate fazele de dezvoltare a unui procedeu. În colectivele de lucru el colaborează cu chimiștii, fizicienii, matematicienii, mecanicii constructori de utilaj chimic, electricienii, electroniștii și economiștii.

Sînt încă interesante concluziile reuniunii de la Londra din anul 1955, pentru « rolul și formația inginerului chimist », organizată de Organizația europeană de cooperare economică (O.E.E.C):

— Inginerul chimist este înainte de toate un inginer: domeniul său este fabricația la scară industrială. Obiectivul principal este atingerea scopului într-un termen fixat și în forma cea mai economică.

— Rolul său fiind obținerea celui mai bun produs la prețul cel mai bun, el are sarcina ca printr-un studiu științific al procedeelor industriale să substituie, de cîte ori se poate face și cît mai mult posibil, empirismului o operație rațională, aceea ce implică substituirea unei determinări cantitative exacte, obținute prin calcul sau prin măsurare, în locul unei aprecieri estimative.

— Pentru oricare fabricație nouă, el are sarcina de a transpune operația de la scară de laborator la scara producției industriale.

— Pentru îndeplinirea acestor sarcini, inginerul chimist posedă o solidă cultură fundamentală de matematică, de fizică pură și aplicată, de chimie fizică.

— Domeniile principale ale competenței sale sînt: termodinamica, mecanica fluidelor, fenomenele de transfer de materie și de energie (mai cu seamă calorică), cinetica chimică, științele economice.

Înțelesul ingineriei chimice și atribuțiile inginerului chimist, așa cum apar din diferite definiții și studii, variază între două extreme:

— ingineria chimică, în sens restrîns, ca disciplină științifică și tehnică care se ocupă cu studiul operațiilor unitare și al proceselor unitare, în vederea realizării proceselor tehnologice funcționînd în condiții optime;

— ingineria chimică, în sens larg, ca profesiune inginerească în a cărei competență intră tot ceea ce are legătură cu uzina chimică.

Tehnologia chimică aplică cunoștiințele ingineriei chimice la studiul și realizarea unui **anumit** proces tehnologic.

Ingineria chimică este o disciplină teoretică și experimentală; în studiile sale ea se servește de următoarele instrumente teoretice de lucru:

— relații de conservare pentru moment, materie și energie (ecuații de bilanț);
— relații de echilibru termodinamic;
— relații de transport, pentru moment, materie și energie (în special căldură) și de cinetică chimică;
— relații de similitudine;
— relații de convenienţă economică.

Principalele probleme actuale care confruntă ingineria chimică sînt:

— analiza teoretică a fenomenelor din stratul-limită în vederea cunoașterii proceselor fundamentale de transfer;

— intensificarea proceselor, adică mărirea coeficienților de transfer prin: creșterea turbulenței, creșterea vitezei, micșorarea grosimii stratului-limită, creșterea ariei de contact; cîteva dintre mijloacele de intensificare sînt: folosirea vibrațiilor, pulsațiilor, stratului spumant și stratului fluidizat (cu diferitele lui variante), înlocuirea aparatelor statice prin mașini cu turații din ce în ce mai mari;

— optimizarea funcționării instalațiilor în dependență și de factori variabili exteriori (materia primă, condițiile meteorologice, cerințele de vînzare);

— matematizarea ingineriei chimice, sub diferite aspecte: introducerea calculului statistic în problemele tehnologice și administrative, folosirea calculatoarelor electronice în proiectare, optimizare și experimentare;

— transpunerea rezultatelor de la scară experimentală la scară industrială;

— separări fine de substanțe individuale din amestecuri complexe, separări de izotopi, separări de substanțe de puritate extremă, prin: operații bazate pe difuziune, site moleculare, topire zonală, schimbători de ioni;

— crearea și experimentarea unor operații în condiții extreme de presiune, temperatură (plasmă);
— aparatură nouă construită pe baza unei analize teoretice a fenomenelor și folosirea de materiale noi;
— trecerea de la procedeele discontinue la procedee continue de mare productivitate;
— automatizarea rațională a instalațiilor.

Pentru a rezolva aceste probleme, ingineria chimică își revizuiește necontenit metodele și instrumentele de lucru. În ultimii ani se observă tendințe de schimbări importante:

1) Accentuarea studiului proceselor fundamentale: transferul momentului, transferul căldurii, transferul de masă și derivarea teoriei operațiilor-tip din teoria proceselor fundamentale; pe acest principiu este organizată cartea lui F o u s t și colaboratorii. « Principles of unit operations » (1960).

Mai mult, se caută și o tratare unitară a tuturor proceselor de transport (cartea lui R. C. L. B o r w o r t h: « Transport processes in applied chemistry », 1956).

2) Dezvoltarea cineticii chimice (cinetică industrială) pentru studiul proceselor unitare și tipurile de reacții și pentru construcția rațională a reactoarelor.

În ultimul timp apare tendința de a trata procesele fundamentale de transport ca procese de cinetică fizică, și reacțiile ca procese de cinetică chimică.

3) Legătura mai strînsă cu științele fundamentale: matematica (statistică, programare, calculatoare, automatizare), fizica (fizica corpului solid, topituri, radiații), mecanica (construcția mașinilor de mărunțire, aparate vibratoare), mecanica fluidelor (turbulență, strat-limită).

Aceste aspecte ale ingineriei chimice pun problema importantă și grea a pregătirii inginerului chimist competent și creator. Formarea inginerului chimist se discută mult la diferite niveluri, în reuniuni și în revistele de specialitate. Programele, durata și formele de învățămînt diferă mult în diferitele țări. Cîteva păreri se pot desprinde din aceste materiale și discuții:

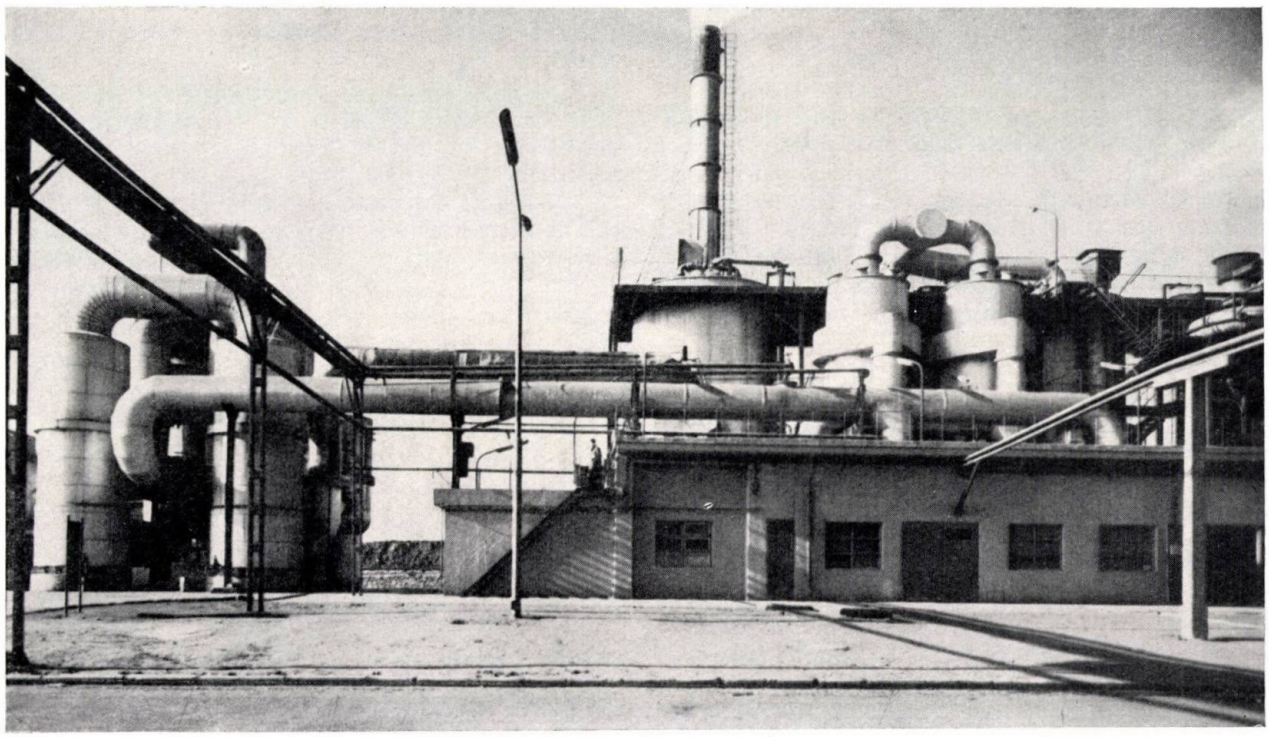
— Pregătirea în vederea rolului de cercetător, de proiectant tehnolog, de inginer de exploatare, de conducător de unitate sau ramură industrială, de pedagog; cercetarea, în toate fazele de dezvoltare a unui proces industrial, reclamă acum un număr din ce în ce mai mare de ingineri chimiști.

— Conținutul învățămîntului trebuie să asigure: *1)* o pregătire de orientare filozofică și cetățenească în problemele generale ale științei contemporane și ale vieții sociale și politice, internaționale și naționale; *2)* o foarte temeinică pregătire științifică de matematică, fizică, chimie și chimie fizică; *3)* o pregătire de informare tehnică generală (desen tehnic, mecanică și rezistența materialelor, organe de mașini și mecanisme, electrotehnică și electronică, termotehnică), la nivelul principiilor și rezultatelor — nu al demonstrațiilor — pentru înlesnirea colaborării cu specialiștii din aceste domenii; *4)* o pregătire tehnologică, de inginerie chimică (în sens restrîns) și automatizare; *5)* o pregătire de specializare într-un grup de tehnologii și o specializare aprofundată (prin cursuri, laborator, proiectare și proiect de diplomă) într-o anumită tehnologie; *6)* o pregătire sumară economică și *7)* cunoașterea limbilor străine de circulație mondială.

— Dezvoltarea învățămîntului suprauniversitar în două trepte.

— Aplicarea principiului de «învățare prin cercetare» la toate nivelurile de învățămînt.

— Viitorul inginer chimist tebuie să fie convins că pregătirea sa nu se încheie cu terminarea facultății și că perfecționarea sa trebuie să continue toată viața.



Instalație de acid sulfuric de la Uzina de acid sulfuric și superfosfat — Năvodari.

PREGĂTIREA CADRELOR PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

M. Zapan

În anii care au trecut de la eliberarea țării noastre, poporul muncitor sub conducerea Partidului Muncitoresc Romîn a înregistrat succese din ce în ce mai însemnate, astfel încît Romînia a reușit să se transforme în scurt timp într-o țară înaintată, cu o economie socialistă unitară, cu o industrie și agricultură în plină dezvoltare și cu o cultură înfloritoare.

Pentru dezvoltarea bazei tehnice-materiale a socialismului care să asigure un înalt nivel de producție sînt necesare cadre bine pregătite profesional și ideologic, capabile să contribuie în plin la realizarea cu succes a măreților sarcini ale construcției socialiste.

Transformările revoluționare săvîrșite de poporul nostru muncitor în anii de după eliberare au dus la dezvoltarea și schimbarea structurală și a învățămîntului.

În anul 1948, din inițiativa și sub conducerea Partidului Muncitoresc Romîn a fost înfăptuită *reforma învățămîntului*, moment important pentru pregătirca cadrelor necesare economiei naționale, moment care se înscrie în revoluția culturală din țara noastră. Fiind strîns legată de cerințele socialismului, reforma învățămîntului reprezintă o cotitură între școala veche burgheză și școala nouă a regimului de democrație populară. Prin reforma învățămîntului din 1948, precum și prin documentele de partid și de stat care au urmat, conținutul învățămîntului a căpătat o orientare nouă, materialistă, reflectînd realitatea științifică cu cele mai noi cuceriri ale științei și tehnicii.

În epoca noastră știința și tehnica progresează cu pași gigantici, confirmînd pe deplin concluzia la care a ajuns Engels: «știința merge înainte proporțional cu complexul de cunoștințe moștenite de la generația precedentă».

În prezent, învățămîntul în țara noastră are o fundamentare realist științifică, este așezat pe temelia de granit a învățăturii marxist-leniniste și este pus în întregime în slujba intereselor și aspirațiilor poporului.

Ritmul ridicat de creștere a producției industriei chimice, care depășește ritmul pe întreaga industrie, a impus în mod deosebit acordarea de atenție problemei pregătirii cadrelor la nivelul corespunzător tehnicii moderne a obiectivelor noastre chimice.

Intrarea în funcțiune a noilor unități chimice a atras după sine creșterea continuă a numărului de muncitori, maiștri, tehnicieni și ingineri. Astfel, socotind numai începînd din anul 1950 pînă astăzi, numărul de muncitori din industria chimică a crescut de 3,6 ori.

O deosebită importanță se acordă dezvoltării *învățămîntului profesional și tehnic*, care pregătește în cele mai bune condiții cadre de muncitori calificați și de tehnicieni necesari industriei. În acest scop se folosesc ca forme de învățămînt fie școlile profesionale și tehnice (organizate în general în grupuri școlare), fie cursurile de calificare și specializare în cadrul unităților productive.

Pregătirea cadrelor în școlile care funcționează pe lîngă întreprinderile Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei, unde existența unei baze materiale corespunzătoare asigură realizarca legăturii strînse între teorie și practică, a dat rezultate pozitive. Ca urmare, numărul și capacitatea școlilor s-au mărit an de an. Astfel, în anul școlar 1963—1964 erau înscriși pentru învățămîntul chimic: la *școlile profesionale*, la *școlile tehnice* și la *școlile tehnice de maiștri* un număr total de elevi de circa 4 ori mai mare față de elevii înscriși în asemenea școli în anul 1959—1960. Aceasta înseamnă că aproape jumătate din numărul de muncitori necesari industriei chimice sînt pregătiți în prezent prin școlile profesionale și tehnice ale ministerului tutelar.

Ca urmare a înaltului nivel tehnic al unităților și instalațiilor, precum și a complexității problemelor legate de procesele tehnologice, nomenclatorul de meserii s-a mărit considerabil. Astăzi, în cele 35 școli profesionale, tehnice și tehnice de maiștri (grupurile școlare Victoria, Făgăraș, Tîrnăveni, Ocna-Mureșului, Năvodari, Copșa-Mică, Onești, București, Iași, Timișoara, Brăila, Bacău, Suceava, Craiova etc.) se pregătesc 33 de specialități diferite, ca, de exemplu: acid sulfuric și îngrășăminte cu fosfor, sodă și produse clorosodice, industria azotului, metalurgia metalelor neferoase, sinteze organice, chimizarea țițeiului și a gazelor naturale, materiale plastice, cauciuc și fibre sintetice, fabricarea și condiționarea medicamentelor, coloranți și intermediari, lacuri, vopsele și cerneluri tipografice, celuloză și hîrtie etc.

Pentru îmbogățirea cunoștințelor viitorilor muncitori calificați, maiștri sau tehnicieni, în programele

școlare s-au introdus, în afară de disciplinele de bază, cursuri de electrotehnică, electronică, aparate de măsură și control, noțiuni de automatizare, întreținere, reparare și montare de mașini și utilaje, centrale și stații electrice și altele, care să completeze calificarea complexă a tinerelor cadre, viitori mînuitori ai instalațiilor complexe cu care sînt dotate întreprinderile noastre.

Instruirea tehnico-profesională a cadrelor cu pregătire medie și profesională durează pînă la trei ani printr-o echilibrare judicioasă de 40% din numărul total de ore destinate învățămîntului teoretic și de 60% învățămîntului practic și lucrărilor de laborator. În modul acesta se realizează o îmbinare strînsă a pregătirii teoretice cu instruirea practică.

În acțiunea de pregătire a cadrelor de muncitori calificați și tehnicieni, în afară de sistemul învățămîntului în școli, un rol important revine formelor de *calificare la locul de muncă*. Pe această cale muncitorii noi veniți în producție au posibilitatea să dobîndească cunoștințe teoretice elementare cu privire la executarea unei operații, sau grup de operații, precum și la tehnologia procesului de producție, a utilajului uzinei etc.

În același mod se organizează și cursuri de ridicare a calificării pentru absolvenții cursurilor de calificare la locul de muncă, cu un stagiu de practică de 6—8 luni, precum și pentru muncitorii calificați care au nevoie să-și completeze cunoștințele din domeniul profesiei lor. Această pregătire este deosebit

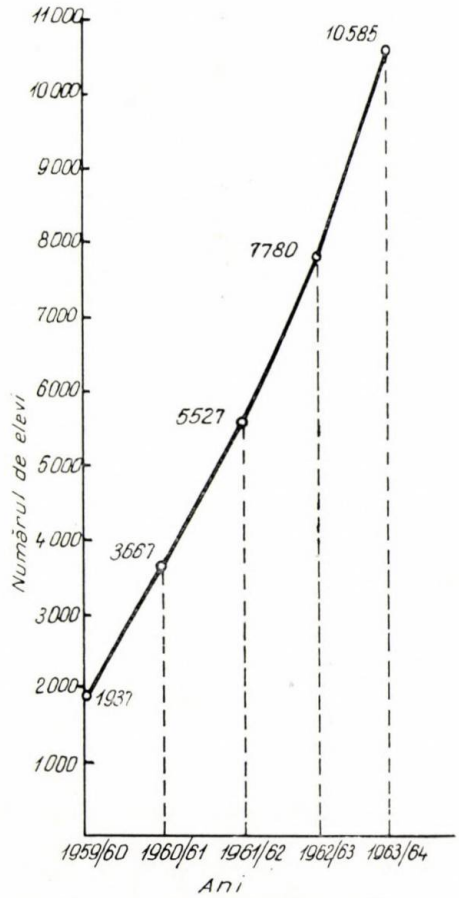


Fig. 1. Numărul de elevi înscriși în școli profesionale de chimie în perioada 1959—1964 în R.P.R. (După Anuarul statistic al R.P.R. 1963 și suplimentul 1964).

de importantă mai ales în cazul noilor unități intrate în funcțiune.

O deosebită atenție se dă *pregătirii colectivelor de muncă pentru unitățile care vor intra în funcțiune în viitorul apropiat*. Pentru a li se asigura o pregătire temeinică din timp, aceste colective sînt trimise într-un stagiu de pregătire prealabilă la unități cu profil cît mai asemănător specificului noilor obiective, unde lucrează alături de muncitorii uzinei respective. Astfel, o parte din viitoarele colective de muncă de la Combinatul chimic-Craiova se specializează în prezent la Combinatul chimic-Făgăraș sau la Combinatul de îngrășăminte cu azot-Piatra-Neamț ca să dobîndească pregătirea necesară, să participe împreună cu constructorii la lucrările de instalații și montaje. În cursul anului 1963 au urmat asemenea cursuri de ridicare a calificării muncitorilor și de specializare și perfecționare pentru cadre de pregătire medie peste 56 000 de muncitori și 2 000 de maiștri și tehnicieni (precum și 2 700 de ingineri). Între aceștia nu sînt incluse cadrele din industriile cu caracter chimic ale altor ministere, ca: industria alimentară sau industria ușoară (textile, pielărie, sticlă, ceramică și altele).

Cadrele cu înaltă calificare teoretică și practică de chimie sînt formate în învățămîntul superior de specialitate, cu o durată de școlarizare de cinci ani, în Facultățile de chimie industrială ale Institutelor politehnice din București, Iași, Timișoara, în Facultatea de tehnologia și chimizarea țițeiului și gazelor din Institutul de petrol, gaze și geologie din București, precum și în Facultățile de chimie ale Universităților din București, Iași, Cluj.

Pentru pregătirea pe scară tot mai largă a specialiștilor necesari în toate ramurile sectorului chimic au fost create și întărite secții noi de specialități, ca, de exemplu: tehnologia substanțelor anorganice, tehnologia substanțelor organice, tehnologia compușilor macromoleculari, celuloză, hîrtie și fibre artificiale, tehnologia și chimizarea țițeiului și gazelor, chimizarea combustibililor, chimia și tehnologia materialelor de construcții și ceramică. Concomitent, în universități se pregătesc specialiști în chimie anorganică, chimie organică, chimie fizică, radiochimie, chimia fizică a macromoleculelor și polimerilor, biochimie, geochimie, care își aduc aportul lor pe linie de cercetare științifică și analiză chimică la rezolvarea problemelor de producție.

Creșterea numărului studenților în specialitatea chimiei, ca urmare a dezvoltării industriei chimice în țara noastră, este ilustrată în modul următor: în anul universitar 1963—1964 au urmat cursurile de *chimie industrială* 3 385 studenți, cursurile de *chimizare a țițeiului și gazelor* 388 studenți și cursurile de *chimie pură* 1 787 studenți față de anul 1948—1949 cînd au fost înscriși 1 009 studenți la chimie industrială și 1 286 studenți la chimie pură.

Pregătirea profesională a viitorilor chimiști în țara noastră este orientată pe direcțiile de formare teoretică și practică.

Spre deosebire de trecut, în prezent *pregătirea teoretică* a studenților chimiști se bazează în primul rînd pe cunoștințe de fizică, de chimie fizică, de procese și procedee chimice fundamentale și apoi pe cunoș-

ținte de chimie descriptivă anorganică și organică. Într-adevăr, în condițiile actuale de dezvoltare a științei și tehnicii, inginerul chimist în activitatea sa de organizator al proceselor tehnologice, de experimentator și cercetător sau de proiectant are nevoie de noțiuni din ce în ce mai vaste de fizică, ca disciplina care reprezintă fundamentul teoretic al tehnicii și permite studenților să se orienteze în studiul cursurilor de cultură generală și de specialitate, să se inițieze în metodele practice de cercetare a fenomenelor naturii, formîndu-și o concepție științifică necesară profesiei sale.

Totodată, înțelegerea și interpretarea proceselor fundamentale de fizică, precum și de diferite ramuri ale tehnologiei chimice sînt strîns legate de necesitatea unei temeinice pregătiri matematice. Ca atare, absolvenții facultății sînt înarmați cu suficiente cunoștințe ca să poată stabli un proces hotărîtor dintr-o instalație industrială sau să poată calcula parametrii tehnologici ai instalațiilor chimice în care se reflectă nivelul actual al științei și gradul ei de întrepătrundere cu tehnica; de asemenea, ei posedă și o serie de cunoștințe legate de mecanizarea și automatizarea producției. Aceasta reprezintă concretizarea unei juste programări a disciplinelor care asigură pregătirea științifică și tehnică, fundamentată pe ideea că o bază științifică bine aprofundată deschide calea asimilării de către studenți a cunoștințelor în domeniile de specialitate, precum și în cele noi, legate direct de problemele științei și tehnicii de nivel mondial.

Ținînd seamă de acumularea continuă a noi date și descoperiri științifice și de stabilirea unor noi raporturi între fenomenele existente, programele analitice ale cursurilor de chimie și de discipline auxiliare sînt continuu în atenția colectivelor de catedre și a comisiilor de specialiști din Ministerul Învățămîntului pentru adaptarea lor în așa mod încît să reflecte cît mai bine noile cuceriri ale științei și tehnicii, înlăturîndu-se totodată o serie de cunoștințe învechite care ar încărca inutil memoria studenților. „Trebuie să ținem seamă — arată tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej — că tehnica nu stă pe loc, că noțiunea de «tehnică nouă» este o noțiune dinamică, în virtutea progresului necontenit al științei și tehnicii mondiale".

Viitorii specialiști își însușesc încă din facultate pregătirea tehnică în strînsă legătură și cu aprofundarea cunoștințelor *de economie, de organizarea eficace a producției, de calculul economic în proiectare*. Pe această bază, tînărul inginer chimist intrat în producție poate să-și valorifice pe deplin pregătirea de specialitate îmbinată cu cunoașterea sistemului de planificare și organizare a producției, în scopul asigurării productivității muncii și reducerii prețului de cost. De asemenea, poate descoperi rezervele interne ale producției și să le folosească pentru îmbunătățirea indicatorilor tehnico-economici.

Problemele de protecția muncii și tehnica securității sînt, de asemenea, prezente în desfășurarea procesului de învățămînt.

În privința *pregătirii practice* a viitorilor ingineri chimiști, ca și la învățămîntul profesional și tehnic, o preocupare deosebită a partidului nostru a constituit-o stabilirea unei strînse legături între învățămîntul superior și practica construcției socialiste. «Nu-ți poți închipui un ideal de societate viitoare — spunea Lenin — fără îmbinarea învățămîntului cu munca productivă a tinerei generații».

În învățămîntul superior, legătura cu practica se realizează atît prin conținutul cursurilor axate pe necesitățile curente și de perspectivă ale industriei chimice, precum și prin activitatea desfășurată de studenți în practica de producție, la combinate și uzinele chimice, ca parte integrantă a procesului de învățămînt.

Pe baza Hotărîrii de partid și de stat cu privire la îmbunătățirea învățămîntului superior, începînd din anul universitar 1957—1958 practica în producție a studenților a luat o mare dezvoltare, urmărindu-se ca studentul să obțină, pe cît posibil, și o calificare de muncitor în funcție de anul de studii și programa de practică. Modul de desfășurare a practicii a luat

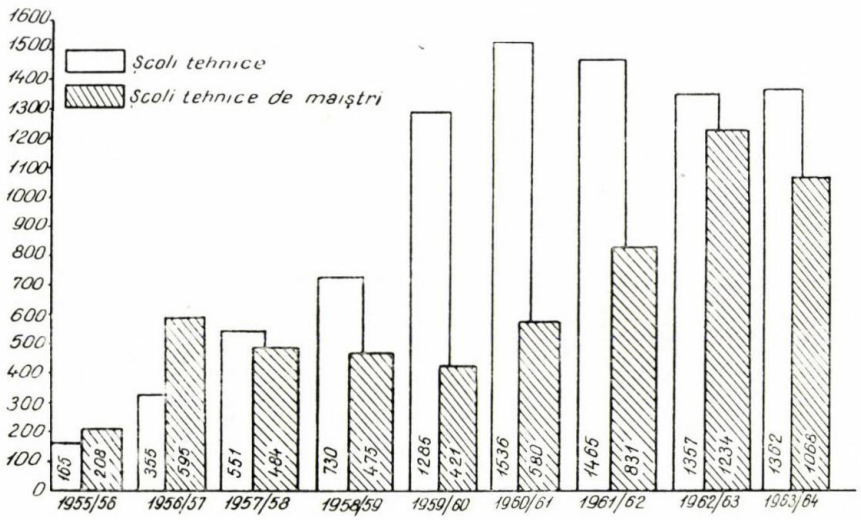


Fig. 2. Numărul de elevi înscriși în școli tehnice și școli tehnice de maiștri în perioada 1955—1964 în R.P.R.
(După Anuarul statistic al R.P.R. și suplimentul 1964).

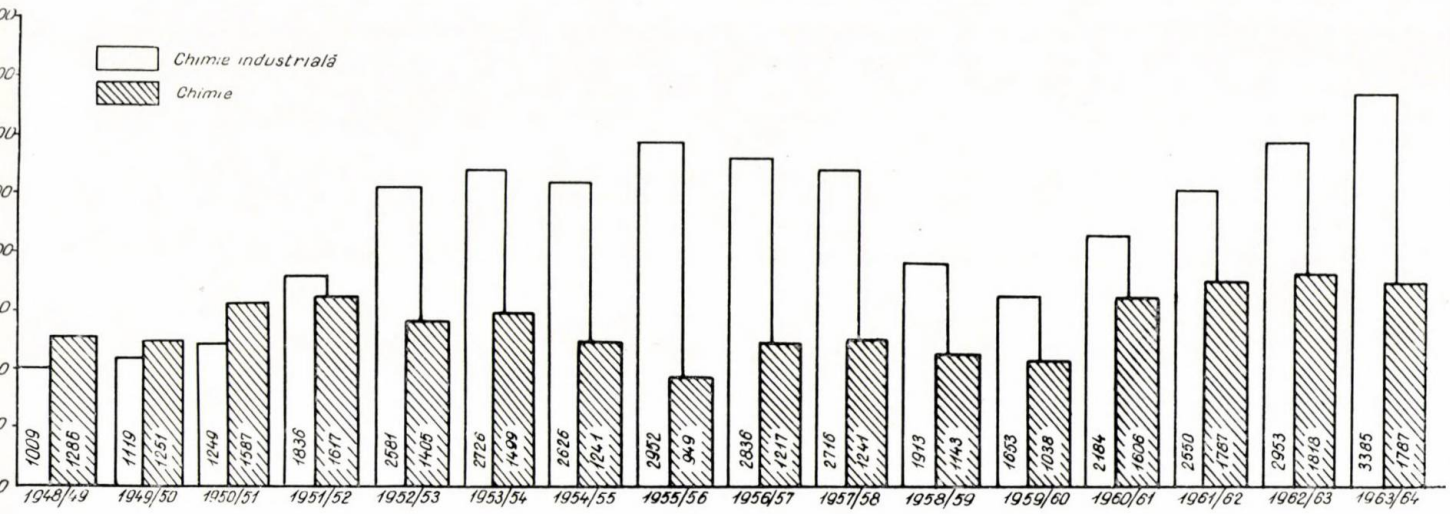


Fig. 3. Numărul de studenți înscriși în facultățile de chimie industrială (institute politehnice) și chimie (universități) în perioada 1948—1964 în R.P.R. (După Anuarul statistic al R.P.R. și suplimentul 1964).

contururi tot mai clare prin îmbunătățirea necontenită a programelor de practică, mai ales prin introducerea temelor de practică menite să polarizeze activitatea studenților în jurul anumitor probleme de proiectare, utilaj, procedee tehnologice, aspecte tehnico-economice legate de activitatea întreprinderii respective.

Practica în producție a studenților reprezintă totodată și o contribuție a întreprinderilor pentru formarea viitorilor ingineri.

Mergînd pe linia leninistă a îmbinării învățămîntului cu munca productivă, s-a organizat și pentru sectorul chimic *învățămîntul superior fără scoaterea din producție*. După cum s-a subliniat în Hotărîrea de partid și de stat cu privire la îmbunătățirea învățămîntului «drumul cel mai sigur spre învățămîntul superior, spre o calificare profesională înaltă duce prin școala muncii în uzină, în fabrică, în mină. . .».

Această formă de învățămînt cunoaște amploare crescîndă. Atragerea pe o scară tot mai largă a muncitorilor fruntași din industrie în învățămîntul superior seral și fără frecvență reprezintă o și mai strînsă legare a învățămîntului cu producția și contribuie la formarea inginerilor cu larg orizont tehnico-științific și economic.

O latură specială a procesului de învățămînt și totodată ultima etapă de pregătire a viitorilor ingineri chimiști o reprezintă *proiectul de diplomă*. Acesta constituie o probă a capacității profesionale a absolventului de a aplica în practică cunoștințele dobîndite în cadrul disciplinelor predate în timpul școlarizării.

Proiectul de diplomă este o manifestare a modului cum studentul poate să se documenteze asupra temei date, să gîndească creator și să aleagă soluția optimă pentru rezolvare.

În proiectele de diplomă ale viitorilor ingineri chimiști se reflectă nivelul industriei noastre chimice în plină dezvoltare: progresul tehnico-științific, mecanizarea și automatizarea proceselor de producție, cercetarea științifică legată de problemele producției, aspectele economice ale problemelor tehnice.

La absolvirea facultăților tinerii chimiști sînt repartizați de către comisii interministeriale în fabrici, uzine, institute de cercetări, învățămînt sau aparatul de stat.

Alegerea viitoarelor locuri de activitate se face de către însăși absolvent în ordinea clasificării lor, după notele obținute. În modul acesta este asigurată încadrarea tuturor în muncă.

Legătura indisolubilă dintre știință și producție, dintre cercetarea științifică și cerințele construcției socialiste este un izvor important al progresului neîncetat al științei. Producția pune în fața științei probleme care trebuie rezolvate, creînd astfel baza tehnico-materială pentru cercetarea științifică.

Îmbunătățind baza tehnico-materială a cercetărilor științifice, partidul și guvernul au acordat întreaga atenție extinderii învățămîntului de toate gradele pentru a asigura cadre necesare dezvoltării științei și industriei. În institutele de cercetări și în cele de învățămînt superior se duce o activitate de cercetare fundamentală și tehnologică din ce în ce mai intensă.

Dar, pentru ca și studenții să se deprindă cu cercetarea științifică, încă din anii de studii un număr din ce în ce mai mare dintre ei sînt cuprinși în cercuri științifice studențești, unde sub conducerea cadrelor didactice urmăresc și rezolvă teme legate de probleme ivite în diferitele sectoare ale industriei chimice, sau chiar probleme de cercetare fundamentală. Munca experimentală dusă în cercurile științifice studențești contribuie în mare măsură la formarea spiritului de observație al studenților. Multe din asemenea colective de studenți au fost premiate în sesiuni științifice pentru lucrările lor de cercetare.

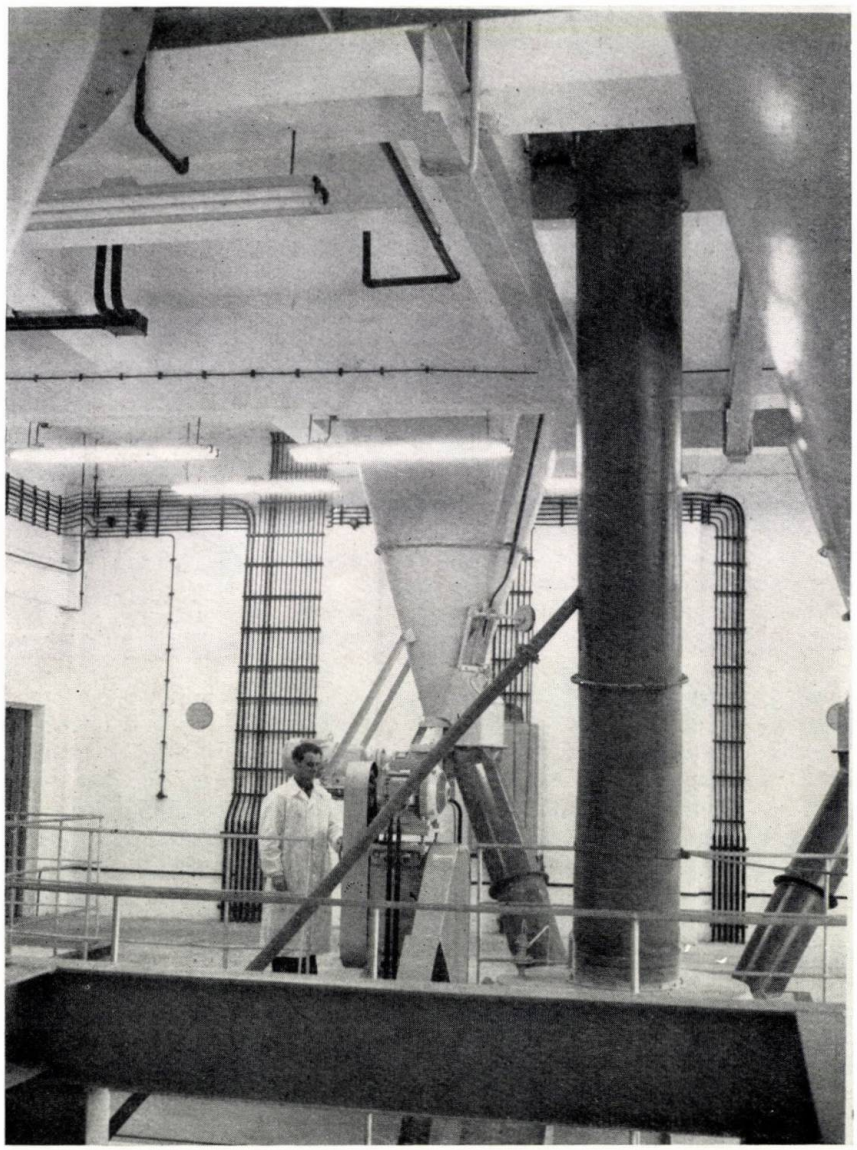
De mare ajutor în studiul individual al studenților sînt *manualele didactice* elaborate de cadre didactice competente, precum și publicațiile științifice și tehnice de cultură generală și de specialitate în limba romînă și în limbi străine care se găsesc în bibliotecile instituțiilor de învățămînt superior și ale întreprinderilor. Asemenea publicații folosesc și inginerilor și tehnicieni-

lor din producție, contribuind la ridicarea continuă a nivelului lor profesional și ideologic.

Dar, industria chimică modernă în afară de chimiști folosește și cadre cu *pregătire superioară de mecanică, electricitate și electronică*, necesare pentru exploatarea marilor combinate chimice și pentru intrarea în funcțiune a noilor unități moderne, prevăzute cu înalt grad de mecanizare și automatizare. Acești specialiști, ingineri, sînt formați în institutele politehnice din țară în aceleași condiții ca și inginerii chimiști.

Atît elevii și elevii-muncitori din diferitele formațiuni de școli profesionale și tehnice cît și studenții în facultăți, pe lîngă pregătirea de specialitate și cultură generală, primesc o temeinică *educație patriotică și cetățenească* pentru a participa activ la înfăptuirea politicii partidului și statului nostru. Studierea învățăturii marxist-leniniste este o călăuză sigură în înțelegerea legilor și fenomenelor din natură și societate, ajută la interpretarea justă a evenimentelor istoriei mondiale contemporane, contribuie la aprofundarea cunoștințelor științifice și tehnice, asigurînd totodată o legătură strînsă a învățămîntului de toate gradele cu sarcinile mărețe de industrializare a patriei.

Partidul și guvernul au creat învățămîntului cele mai favorabile condiții de activitate și de dezvoltare. Cadrele didactice, profesori și ingineri din producție, pătrunși de răspunderea pentru sarcina măreață ce li s-a încredințat, muncesc cu pasiune și abnegație pentru a instrui tinerele generații de viitori specialiști, pregătindu-i cetățeni conștienți, educați în spiritul de adînc devotament pentru popor, specialiști de înaltă calificare necesari economiei și culturii patriei noastre, constructori activi ai socialismului.



Uzinele 9 Mai — un aspect de la instalația pentru condiționarea insecticidelor sub formă de pulberi.

CRONICĂ

Sesiunea ştiinţifică republicană de chimie

Academia R.P.R., în colaborare cu ministerele de resort: Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei, Ministerul Industriei Uşoare, Ministerul Industriei Alimentare, Ministerul Metalurgiei, Ministerul Sănătăţii şi Prevederilor Sociale, Consiliul Superior al Agriculturii, a organizat la Iaşi, între 28 şi 31 mai 1964, Sesiunea ştiinţifică republicană de chimie.

La lucrările sesiunii au participat reprezentanţi ai Academiei R.P.R., ai ministerelor, ai unor institute de cercetări, specialişti din întreprinderile industriei chimice, cadre didactice din învăţămîntul superior, precum şi cîţiva oameni de ştiinţă de peste hotare, care se aflau în acea perioadă ca oaspeţi ai ţării noastre: prof. B. Trzebiatowska (R. P. Polonă), prof. Suikin, prof. V. E. Kucerov, conf. I. Andreev (U.R.S.S), prof. B. Sundhem (S.U.A).

Deschiderea lucrărilor Sesiunii ştiinţifice republicane de chimie a avut loc în aula «M. Eminescu» a Universităţii «Al. I. Cuza». În numele oamenilor de ştiinţă din Iaşi, acad. prof. Cristofor Simionescu, preşedintele Filialei Iaşi a Academiei R.P.R. şi rectorul Institutului politehnic, a salutat participanţii, exprimîndu-şi satisfacţia că pentru această importantă manifestare a chimiştilor s-a ales oraşul Iaşi.

Cuvîntul de deschidere a fost rostit de acad. prof. Ilie Murgulescu, preşedintele Academiei R.P.R., care a subliniat progresul crescînd al cercetărilor din domeniul chimiei, înregistrat an de an, şi contribuţia lor efectivă la dezvoltarea impetuoasă a economiei patriei. Menţionînd condiţiile optime create în anii puterii populare în ţara noastră pentru munca de cercetare ştiinţifică, precum şi realizările de pînă acum, vorbitorul a arătat totodată şi perspectivele de viitor ale cercetării ştiinţifice în strînsă legătură cu dezvoltarea industriei chimice.

Luînd cuvîntul, tovarăşul Virgil Cazacu, prim-secretar al Comitetului regional de partid Iaşi, a salutat participanţii la lucrările Sesiunii ştiinţifice republicane de chimie din partea Comitetului regional de partid subliniind, printre altele, necesitatea dezvoltării continue a colaborării dintre institutele de cercetări şi unităţile productive, îmbinării judicioase a cercetărilor cu caracter teoretic, fundamental, cu cercetările aplicative, în scopul dezvoltării patrimoniului ştiinţific şi prosperităţii patriei.

În conferinţa care a urmat, «Probleme actuale ale dezvoltării industriei chimice din R.P.R.», tov. ing. Atanase Diaconescu, adjunct al Ministrului Industriei Petrolului şi Chimiei, a făcut o amplă expunere a preocupărilor de seamă din diferitele ramuri ale sectorului chimic: îngrăşăminte chimice, materiale plastice, cauciuc sintetic, fire şi fibre sintetice, medicamente, coloranţi etc., ale căror dinamici sînt reflectate de capacităţile de producţie ridicate şi de perspectivele de viitor.

Acad. prof. C. D. Neniţescu, preşedintele secţiei de ştiinţe chimice a Academiei R.P.R., a prezentat în continuare conferinţa «Hidrocarburi pseudo-aromatice», în care a făcut o expunere de ansamblu a lucrărilor colectivului pe care îl conduce, referitoare la problema posibilităţii de obţinere a ciclobutadienei, una dintre direcţiile de seamă din activitatea de cercetare a acestui colectiv.

În continuare, lucrările s-au desfăşurat apoi în cadrul a opt secţii: chimie fizică, chimie anorganică, chimie analitică, chimie organică, chimie macromoleculară, biochimie pură şi aplicată, medicamente de sinteză şi antibiotice, tehnologie chimică. În secţii s-a prezentat un număr important (circa 450) de conferinţe, comunicări şi referate din partea Academiei R.P.R.: Centrul de cercetări de chimie fizică, Bucureşti, Centrul de cercetări de chimie organică, Bucureşti, Centrul de cercetări de chimie anorganică, Bucureşti, Institutul de biochimie, Bucureşti, Institutul de fizică atomică, Bucureşti, Institutul de chimie «Petru Poni» şi Secţia de fizică ale Filialei Iaşi, Institutul de chimie şi Institutul de fizică atomică ale Filialei Cluj, Baza de cercetări Timişoara şi Baza de cercetări Tg. Mureş; din partea Ministerului Învăţămîntului: universităţile din Bucureşti, «Al. I. Cuza», Iaşi şi «Babeş-Bolyai», Cluj, institutele politehnice din Bucureşti, Iaşi, Timişoara, Braşov şi Galaţi, Institutul de petrol, gaze şi geologie, Bucureşti, Institutul de mine, Petroşeni, Institutul de construcţie, Bucureşti, institutele agronomice «N. Bălcescu», Bucureşti, «Dr. P. Groza», Cluj şi «I. Ionescu de la Brad», Iaşi, institutele medico-farmaceutice din Bucureşti, Cluj şi Iaşi, Institutul de ştiinţe economice «V. I. Lenin», Bucureşti şi Institutul pedagogic, Braşov; din partea Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei: institutele de cercetări: ICECHIM, Bucureşti, PETROCHIM, Ploieşti, CHIMIGAZ, Mediaş, ICCF, Bucureşti şi Filiala Cluj, Laboratorul central coloristic şi Laboratorul central de cercetări pentru lacuri şi cerneluri, Bucureşti, Combinatele chimice Făgăraş, Craiova, Borzeşti, Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice, Oneşti, Uzina «Danubiana», Bucureşti, Fabrica de antibiotice, Iaşi, Fabrica de produse chimice organice de sinteză, Bucureşti; din partea Ministerului Metalurgiei: Institutul de cercetări metalurgice, Bucureşti; din partea Ministerului Industriei Alimentare: Institutul de cercetări alimentare, Bucureşti; din partea Ministerului Sănătăţii şi Prevederilor Sociale: I.C.S.M.C.F., Bucureşti, Institutul oncologic, Bucureşti, Institutul de igienă şi protecţia muncii, Bucureşti, Centrul de cercetări speciale, Bucureşti, Institutul de igienă şi sănătate publică, Cluj, Secţia de medicină nucleară, Cluj; din partea Ministerului Industriei Uşoare.

În *secţia de chimie fizică*, lucrările prezentate au îmbrăţişat domenii variate şi deosebit de valoroase. Astfel, au fost abordate probleme de efecte termice, ca de exemplu, «Căldura de dizolvare a bromatului şi iodatului de bariu anhidru şi monohidratat» sau «Determinarea căldurilor de amestecare a sistemelor NaBr + KBr şi NaBr + NaCl în stare topită», probleme de cinetică, ca de exemplu «Oxidarea lentă a metanului iniţiată de acid azotic», «Cinetica şi mecanismul reacţiei de descompunere termică a unor oxalaţi complecşi de Mn (III) în soluţie», «Studiul cinetic al deshidratării tetraboratului de sodiu deshidratat», «Calculul energiei de activare pentru reacţii monomoleculare de izomerizare *cis-trans*», probleme de termodinamică chimică, ca de exemplu «Studiul termodinamic al iodurii de argint topite, prin metoda potenţiometrică», «Activităţi termodinamice în sistem ternar, din date ebuliometrice» etc.

Alte lucrări prezentate au fost din domeniul electrochimiei: «Electrodul vibrator în electrochimie», «Potenţiale de electrod», «Potenţiale de membrane de grafit-oxid», «Electroliza la curent impus», «Electromigrare în azotaţi alcalini topiţi», Schimbul ionic prin păturile metalice depuse electrolitic», «Contribuţii la studiul plasmei» etc. Studiile de spectre efectuate au format obiectul unor lucrări interesante, ca: «Spectrul electronic şi structura unei noi fulvene», «Spectre de absorbţie ale unor derivaţi ai difenilmetanului», «Date referitoare la spectrometria de masă a nitrofenolilor şi la spectrometria de masă a alcoolilor», «Cercetări de rezonanţă electronică paramagnetică asupra unor catalizatori de tip Natta solubili» etc. De asemenea, au fost prezentate mai multe lucrări din chimia coloidă, ca de exemplu: «Cercetări referitoare la relaţiile dintre conductibilitatea electrică şi gradul de dispersie a coloizilor liofili», «Studiul viscozităţii de structură a unor coloizi electrolitici de asociaţie».

În *secţia de chimie anorganică*, majoritatea lucrărilor au fost din domeniul chimiei combinaţiilor complexe: sinteze de noi complecşi, determinări de constante de stabilitate şi de domenii de existenţă a unor complecşi, determinări de structuri moleculare prin metode fizico-chimice (spectre de absorbţie în ultraviolet şi infraroşu, analiza termogravimetrică şi termodiferenţială, refractometrie, conductometrie, potenţiometrie, polarografie, radiometrie) etc. ca de

exemplu: « Combinații complexe cobaltice cu α-benzildioximă și cu amine aromatice », « Complecșii acidului carminic cu galiu, indiu și toriu în mediu de etanol absolut », « Noi combinații complexe ale rodiului și indiului », « Combinații complexe ale sărurilor metalice cu *o*, *o'* — și *m*, *m'*-diaminodifenil », « Complecși noi din seria pirazolonică », « Efectele inductive ale halogenurilor asupra stabilității în soluție a compușilor UO_2^{2+} cu $CH_3{-}COO^-$, CH_2ClCOO^-, CH_2BrCOO^-, CH_2JCOO^-, $CHCl_2COO^-$, CCl_3COO^- », « Studiul unor complecși ai acidului 5-nitrobarbituric cu Ba^{2+}, La^{3+}, Ce^{3+} și hexametilentetramină », « Studiul izomeriei *cis* și *trans* la combinația $(Cod\ py_2Cl_2)Cl$ » etc., « Asupra oxalaților complecși de beriliu », « Asupra izomeriei complexului dicloroacvotriammino Cr^{III} », « Studiul polarografic și cromatografic al acizilor cobalti-molibdenici ». Cîteva lucrări prezentate s-au referit la probleme de schimb ionic, ca de exemplu: «Efectul aplicării tensiunii electrice în timpul schimbului de ioni la schimbători de ioni » sau « Considerarea nămolului de Techirghiol ca un schimbător de ioni ». Interesante de menționat au fost și cercetările referitoare la « Extragerea vanadiului din zguri vanadifere fosforoase », « Obținerea boraxului din materii prime indigene », « Prepararea hidrurii de uraniu în tub de cuarț pentru cercetări spectrale », « Studiul asupra formării și stabilității unor teluromolibdați și telurowolframați ».

Lucrările *secției de chimie analitică* au fost în mare parte axate pe metode fizico-chimice de analiză: metode spectrofotometrice, ca: « Metoda de determinare spectrofotometrică a molibdenului în prezența fierului », « Determinarea spectrofotometrică a Tl^{3+} cu *o*-fenildiamină », « Determinarea spectrofotometrică a Fe^{3+} » etc; metode cromatografice, de exemplu: « Metoda cromatografică pentru separarea și determinarea directă a DDT-ului și γ-HCH-ului dintr-un amestec», « Analiza prin cromatografia de reparație gaz-lichid a produselor de dehidrogenare a dietilbenzenilor », « Analiza produșilor de oxidare a propilenei în prezență de amoniac, prin metoda cromatografică de reparație gaz-lichid », « Analiza hidrocarburilor prin cromatografie gazoasă cu coloane capilare și detectorul de conductibilitate electrolitică », « Analiza automată a gazelor de ardere prin cromatografie gazoasă », « Influența anionilor asupra vitezei de migrare a Cu^{2+} în cromatografia pe hîrtie cu gradient de temperatură »; metode potențiometrice, de exemplu: « Despre precizia și asimetria titrării potențiometrice $Hg_2^{2+} + MnO_4^-$ », metode amperometrice, de exemplu: « Indicarea amperometrică cu doi electrozi polarizabili în oxidimetrie cu Mn (III) »; metode polarografice, de exemplu: « Dozarea polarografică a combinațiilor organo-mercurice folosite ca fungicide »; metode electrogravimetrice: « Dozarea electrogravimetrică a stibiului cu catod vibrat», metode entalpimetrice: « Titrarea entalpimetrică a unor diamine: etc. Aplicarea schimbătorilor de ioni în analiza chimică a fost ilustrată prin cercetările referitoare la « Dozarea rapidă a cromului trivalent în prezență de Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, cu ajutorul cationiților », « Separarea niobiului de tantal », « Determinarea continuă, cu mijloace fizice, a dedurizării apei cu cationiți ».

De asemenea, au fost prezentate o serie de metode rapide de analiză: « O nouă metodă pentru determinarea acidului sorbic », « O nouă metodă pentru determinarea cromitului », « O nouă metodă pentru analiza rapidă a silicaților naturali și tehnici » etc.

În *secția de chimie organică*, temele prezentate au fost deosebit de interesante și multilaterale. Multe dintre comunicări au avut ca subiect sinteze de noi compuși organici, care, de cele mai multe ori, au implicat căi noi de sinteze, ca de exemplu: « Sinteze de cetone bi-și triciclice prin reacție de ciclizare intramoleculară », « Asupra posibilităților de sinteză a *o*-*N*, *N*-diazobisciclurilor », « Policondensarea unor bisazlactone cu diamine alifatice », « Despre doi dimeri stereoizomeri ai ciclobutadienei », « Spiroboranții, o nouă clasă de compuși heterociclici cu bor », « Sinteze parțiale de retrodehidrocarotinoide », « Aminoacizi din clasa fenotiazinelor », « Fenotiazine superior halogenate și transformarea lor în radicali liberi », « Transpoziția unor esteri carboxilici — o nouă cale de formare a 4-azolinelor », « Sinteza unui nou insecticid format dintr-un amestec de esteri ditiofosforici și mercaptoditiofosforici micști ». O serie de comunicări s-au ocupat integral sau în măsură preponderentă cu mecanisme de reacție, ca de exemplu: « O transpoziție în sistemul dibenzo-cicloheptatrienă — dibenzociclooctatrienă dependentă reversibil de natura mediului de reacție », « O transpoziție în sistemul 3:4, 7:8 — dibenzobiciclo [4,2,0]octa-3,7- dienic », « Mecanismul reacției Etard », « Cercetarea cu ^{11}C a mecanismului diacilării olefinelor », « Mecanismul formării guanidinei, amelidei și amelinei la termoliza ureei ca atare », « Studiul mecanismului de reacție a piperidino-*N*-clorurii de sulfenil cu *O*, *O*-dietilesterul acidului tiofosforos, respectiv cu *O*, *O*-dietilesterul acidului ditiofosforic », « Mecanismul reacției de dehidrociclizare a *n*-octanului și selectivitatea catalizatorilor promotați ». Structura unor compuși organici a fost prezentată în majoritatea comunicărilor, făcînd parte integrantă din problema cercetată, sau reprezentînd ca atare obiectul cercetării, ca de exemplu: « Asupra structurii unor semicarbazone și tiosemicarbazone nesaturate și a produșilor lor de ciclizare », « Structura și proprietățile fizico-chimice ale *O*,*O*-dialchilesterilor acizilor arilsulfonamido-fosforici și tiofosforici », « Asupra structurii unor acridone și tioacridone ».

În *secția de chimie macromoleculară*, o serie de comunicări s-au ocupat cu polimerii acrilici: « Polimerizarea nitrilului acrilic în soluții concentrate de săruri », « Fotopolimerizarea nitrilului acrilic în prezența unor lantanide », « Celuloze grefate cu poliacrilonitril », « Copolimeri acrilici termoreactivi », « Polimeri ai acrilamidei » etc. și polimerii vinilici, ca de exemplu: « Polimerizarea ionică a *N*-vinilcarbazolului », « Grefarea policlorurii de vinil pe celuloză și derivați celulozici ». Alte lucrări au avut ca temă problema monomerilor pe bază de furfurol-acetonă și polimerilor acestora: « Constituenții monomerului FA », « Cinetica reacției de formare a monomerului FA », « Obținerea dirijată a monomerilor pe bază de furfurol-acetonă », « Polimeri pe bază de furfurol-acetonă » etc.

De asemenea, s-au prezentat comunicări cu privire la « Polielectroliți pe bază de polimeri vinilici alifatici, respectiv despre structura și caracteristicile cationiților poliensulfonici pe bază de policlorură de vinil ». Legată de problema polimerizării stereospecifice a acetilenei este lucrarea « Corelații între activitatea catalitică și conductibilitatea electrică a catalizatorilor $Al(C_2H_5)_3{-}Ti(OC_4H_9)_4$ în reacția de sinteză a poliacetilenei stereospecifice ».

În *secția de biochimie pură și aplicată* s-au prezentat lucrări referitoare atît la regnul animal, cît și la cel vegetal. Astfel, o serie de comunicări s-au ocupat cu probleme de biochimism sau de cinetică enzimatică, ca de exemplu: « Rolul fosfagenului în excitabilitate și efort muscular », « Leziuni biochimice de tip «lipsă de substrat» în hepatologie», «Variația energiei de activare cu concentrația substratului în cazul unor enzime homotrope homoionice, respectiv heteroionice ».

Problema cancerului a fost abordată pe două căi: transformările biochimice survenite în organism, de exemplu: « Relația între conținutul în peroxizi lipidici și activitatea catalazică a diferitelor țesuturi », precum și produsele cu acțiune anticancerigenă, ca de exemplu: « Noi derivați ai acidului *p*-[di-(2-cloretil)-amino]-benzoic », « Cercetări toxicologice asupra potențialului cancerian a *p*-dimetilamino-azobenzenului », « Activitatea inhibitoare a *p*-[bis-(2-hidroxietil)-amino]-stilbenului asupra ascitei de tip Ehrlich ». Din domeniul hormonilor trebuie menționată comunicarea referitoare la « Noi căi sintetice în domeniul hormonilor steroizi ».

Din biochimia vegetală s-au prezentat comunicări cu privire la procesele de lignificare a țesuturilor vegetale, ca de exemplu: « Frînarea procesului de lignificare a țesuturilor vegetale cu ajutorul antioxidanților », « Asupra procesului de lignificare în tumori vegetale », apoi « Interacțiunea dintre plante și unele protide introduse în ele », « Acțiunea unor antibiotice asupra drojdiilor » etc.

Secția medicamente de sinteză și antibiotice a cuprins diferite lucrări de sinteze și de obținere de produse, ca de exemplu: « Sinteza unor derivați piridazinici și benzpiridazinici », « O nouă serie de compuși cu însușiri fiziologice — Seria *N*, *N'*-diaminopiperazinică », « O nouă metodă pentru obținerea chinazolin-*N*-oxizilor și studiul transpoziției lor în chinazolin derivați », « Despre α-fenoxi-propionil-amidoacetat », « Sinteza unor derivați de imidazolină cu acțiune hipotensoare proveniți din acizii fenoxiacetici sulfamidați », « Metode noi de purificare a antibioticelor ». Foarte multe lucrări prezentate au caracter analitic, totuși au fost îndrumate în Secția de medicamente de sinteză și antibiotice, datorită specificului lor, ca

de exemplu: « Micrometodă colorimetrică rapidă pentru dozarea penicilinei în lichidul de cultură », « Contribuții la caracterizarea alcoolului γ-acetopropilic și a eterului său », « Contribuții la studiul metodei nitrometrice în prezența indicatorilor interni » etc. Cîteva referate și comunicări au avut un caracter mai general, ca de exemplu: « Metode noi ale tehnologiei de biosinteză » sau « Procese biochimice folosite în scopuri de sinteză și degradare în chimia organică », « Deshidratarea solvenților polari utilizați la purificarea penicilinei cu ajutorul sitelor moleculare ».

În *secția de tehnologie chimică*, lucrările expuse s-au referit la o gamă foarte largă de probleme. Astfel, au fost abordate teme referitoare la procese din industria chimică, ca de exemplu: « Absorbția în coloane pulsate », « Analiza influenței reciproce a fazelor în absorbția peliculară », « Transferul de masă de la o fază dispersă la una continuă », « Influența tensiunii superficiale asupra transferului de masă », « Influența proceselor de transfer asupra reacțiilor necatalitice în sistemul solid-solid », « Fluctuații de densitate într-un strat fluidizat », « Cu privire la mecanismul și cinetica proceselor topochimice de tipul $solid^{(I)} + gaz^{(I)}$ $solid^{(II)} + gaz^{(II)}$ » etc.

Un obiectiv de seamă al lucrărilor secției de tehnologie chimică a fost și problema catalizatorilor, preocupare care s-a reflectat în diferite referate și comunicări, ca: « Criteriu pentru aprecierea activității catalizatorilor industriali », « Cercetări asupra catalizatorilor folosiți în prelucrarea petrolului », « Oxidarea catalitică a propenei, în prezența amoniacului, la acrilonitril, în reactor cu pat fluidizat », « Etilarea benzenului cu catalizatori $ClAl(C_2H_5)_2 - RCl$ », « Copolimerizarea olefinelor $C_3 - C_4$ peste catalizator de acid fosforic pe suport de silice » etc. Alte lucrări s-au referit la problema coroziunii, ca de exemplu: « Chimismul coroziunii betoanelor », « Studiul comparativ al unor funcții « ancoră » pentru inhibarea coroziunii în sistemul $Fe - HCl - H_2O$ ». Tot în această secție au fost prezentate și numeroase lucrări cu caracter preparativ, ca de exemplu: « Procedeu continuu privind obținerea detergenților alchilarilsulfonici în amestec cu alcooli secundari sulfatați pornind de la fracțiuni de benzină de cracare termică », « Unele aspecte tehnologice ale sintezei diacetonalcoolului », « Arderea hidrocarburilor în condițiile obținerii de noi sorturi de negru de fum », « Sinteza poliizobutenelor — aditivi pentru uleiuri lubrifiante », « Prepararea anhidridei *cis*-Δ^4-tetrahidroftalice în sistem continuu », « Procedeu de preparare a hidroperoxidului de diizopropilbenzen — inițiator pentru polimerizare », « Separarea ciclohexanului din benzine prin rectificare », « Împiedicarea retrogradării fosfaților de calciu în procesul obținerii nitrofosfaților prin amonizarea soluțiilor nitrofosforice » etc.

Discuțiile purtate în atmosferă tovărășească asupra lucrărilor prezentate în secții au oglindit interesul deosebit stîrnit de majoritatea comunicărilor și au reprezentat, în cele mai multe cazuri, sugestii și contribuții valoroase pentru cercetători.

ȘTIRI DIN INTREPRINDERI

Realizări la Uzinele chimice-Turda

Pentru asigurarea necesarului agriculturii cu insecticide, la Uzinele chimice-Turda s-a dublat capacitatea instalației de fabricare a detoxanului. Instalația este dotată cu utilaje moderne, ceea ce asigură în mare parte automatizarea procesului de producție. De menționat, că ele sînt construite în țară, iar aproape 50 %, chiar în cadrul întreprinderii. Lucrările de montaj s-au făcut din mers, procesul de producție nefiind întrerupt decît 7 zile. Instalația funcționează în condiții optime, obținîndu-se produse de calitate.

Noi sortimente de ierbicide

Un colectiv de cercetători de la Institutul de cercetări chimice ICECHIM a pus la punct tehnologia pentru fabricarea a două noi sortimente de ierbicide selective de tip triazinic, cu ajutorul cărora se face plivitul chimic al porumbului.

Experimentate în cadrul Institutului de cercetări pentru cereale și plante tehnice de la Fundulea, noile ierbicide au dat rezultate bune.

Tot pe linia lărgirii gamei de ierbicide și insecticide în cadrul ICECHIM s-au întreprins cercetări pentru obținerea de noi derivați pe bază de compuși nitrați, produse folosite la stropitul de iarnă al livezilor. Sărurile solubile ale acestor compuși, obținute în urma cercetărilor efectuate, au o gamă mai largă de întrebuințări, ele putînd fi folosite cu succes și ca ierbicide pentru unele culturi leguminoase.

Noi tipuri de lacuri, emailuri și cerneluri

Fabricile din cadrul industriei chimiei organice au realizat, în ultimul timp, o serie de emailuri, lacuri și vopsele. Astfel, s-au produs emailuri pentru tractoare pe bază de rășini alchidocarbamidice cu uscare la cuptor, în două straturi, primul la 135°C, iar al doilea la 70°C. Pentru Uzina de mașini electrice-București s-au produs emailuri cu uscare la cald, pentru vopsirea carcaselor motoarelor electrice, iar pentru întreprinderea « Electrofar » s-au realizat vopsele cu uscare la cuptor rezistente la razele ultraviolete. La acestea se mai adaugă: lacuri pentru parchete, emailuri imitație lovituri de ciocan și vopsele pentru nave maritime.

În domeniul cernelurilor s-au fabricat, în ultimul timp, cerneluri ofset cu luciu pentru cărți poștale și coperte ilustrate, cerneluri helio-flexo pentru celofan și foi metalice.

Anul acesta gama sortimentelor din acest sector se va lărgi prin punerea în fabricație a emailurilor pentru plăci fibrolemnoase, a lacurilor speciale pentru binale prefabricate și a grundurilor pentru băi și radiatoare.

Cantități sporite de îngrășăminte chimice

La Combinatul chimic-Făgăraș s-au aplicat o serie de măsuri tehnico-organizatorice eficiente. Printre acestea se numără: înlocuirea fasciculului tubular de la vaporizatorul de amoniac; darea în funcțiune a instalației de fluidizare de la turnul de granulare-nord; modificarea instalației de răcire cu tambur; confecționarea unui separator vertical la faza a III-a de concentrare și altele.

O deosebită importanță are experimentarea în circuit a concentratoarelor. Rezultatele bune obținute au determinat luarea de măsuri pentru montarea a încă unui concentrator la această operație, realizîndu-se astfel două baterii de concentratoare care vor face față capacității de producție sporite, prevăzută pentru viitor.

Ca urmare a aplicării acestor măsuri, numai în trei luni din acest an s-au realizat peste prevederile planului 1 600 t îngrășăminte azotoase, iar prețul de cost a fost redus cu 75 lei/t azotat de amoniu.

★

În cadrul măsurilor pentru creșterea continuă a producției agricole, folosirea pe scară largă a îngrășămintelor are un rol din cele mai importante. În primul trimestru al acestui an, agricultura a primit îngrășăminte chimice și antidăunători în cantități sporite și de calitate mai bună. În primele trei luni ale anului, unitățile producătoare ale industriei chimice — Combinatul

Bogatul conținut și nivelul ridicat al comunicărilor prezentate au dovedit progresele mari ale științei chimice din R.P.R., progrese care se datoresc îndrumărilor date de partid pentru formarea de cadre bine pregătite în domeniul cercetării științifice și crearea de condiții materiale pentru desfășurarea activității de cercetare.

In timpul sesiunii au fost deschise două expoziții: una a Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei privind realizările și perspectivele de dezvoltare ale industriei noastre chimice, și a doua a Centrului de documentare științifică a M.I.P.C.

Totodată UNICAM-Cambridge (Anglia) a prezentat un stand cu prospecte și o conferință despre spectrofotometrele construite de această întreprindere.

Lucrările Sesiunii științifice republicane de chimie de la Iași au contribuit din plin la realizarea unei atmosfere de sărbătoare a chimiei românești și au făcut dovada atașamentului participanților pentru realizarea mărețului program de industrializare socialistă a țării.

Organizarea în cele mai bune condiții a Sesiunii științifice republicane de chimie, pe un plan — pentru întîia oară — așa de vast în țara noastră, cu o participare masivă de cadre de specialitate, a fost un prilej de cunoaștere reciprocă și schimb de experiență, factori care au dus la înjghebarea pe loc a viitoare numeroase colaborări în diferite probleme de cercetare.

de îngrășăminte azotoase — Piatra-Neamț, Combinatul chimic — Făgăraș, Combinatul chimic — Victoria, Uzina de superfosfat și acid sulfuric — Năvodari și altele — au livrat gospodăriilor de stat și colective o cantitate de 226 802 t îngrășăminte, din care: 87 564 t îngrășăminte cu azot (29 216 t substanță activă) și 139 238 t îngrășăminte fosfatice (25 260 t substanță activă). De la Combinatul de îngrășăminte azotoase — Piatra-Neamț pleacă zilnic spre sectorul agricol circa 60 de vagoane îngrășăminte chimice. Comparativ cu aceeași perioadă a anului trecut, cantitățile de îngrășăminte chimice livrate au crescut cu circa 48 000 t. A sporit în special producția de îngrășăminte cu azot care, potrivit rezultatelor experimentale și de producție, dau în condițiile țării noastre cele mai mari sporuri de recoltă. Ca urmare, cantitatea de îngrășăminte cu azot livrată a fost dublă față de primul trimestru al anului trecut. De remarcat ca în această perioadă agricultura a primit peste 1 500 t uree — nou îngrășămînt chimic cu o concentrație mai mare de substanță activă. Intrarea în funcțiune a noii unități productive va permite ca industria chimică să producă în acest an circa 1 000 000 t îngrășăminte cu azot și fosfor, ceea ce va reprezenta o creștere de 3,5 ori față de 1959. O atenție deosebită s-a acordat și sporirii producției de substanțe chimice pentru combaterea dăunătorilor în agricultură. În primul trimestru al anului s-au livrat circa 16 000 t insecto-fungicide și ierbicide.

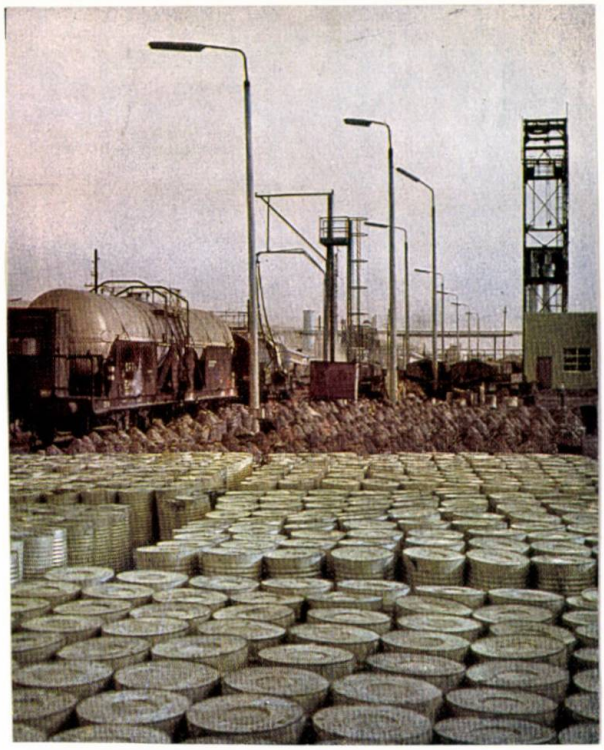
Îmbunătățirea indicilor tehnico-economici

Pe baza unei intense activități de cercetare și documentare tehnică, la Combinatul chimic — Borzești s-au obținut rezultate însemnate pe linia îmbunătățirii indicilor prevăzuți în proiecte. Astfel, capacitatea instalației de detoxan a fost mărită de trei ori, și a instalației de monoclorbenzen cu mai bine de două ori. De asemenea, s-au obținut importante sporuri de capacitate față de proiecte la instalațiile de hexacloran și condiționarea insecticidelor; s-au depășit indicii calitativi la soda caustică — conținutul de NaOH a fost sporit de la 93 la 96,5% — și la clorura de metilen unde s-a obținut o puritate de 99,8% față de 98% cît era prevăzut în proiect. Toate acestea au avut ca rezultat importante economii la prețul de cost și beneficii realizate peste prevederile planului.

Un aspect de la Combinatul de îngrășăminte cu azot — Piatra-Neamț, tabloul de comandă al secției de amoniac.

NOUTĂȚI

DIN DOMENIUL EXPORTULUI DE PRODUSE CHIMICE ROMÎNEȘTI



EXPORTUL ÎN CELE MAI BUNE CONDIȚII AL PRODUSELOR CHIMICE CONSTITUIE O PREOCUPARE DE SEAMĂ. O CONTRIBUȚIE DINTRE CELE MAI IMPORTANTE PENTRU ECONOMIA NOASTRĂ NAȚIONALĂ CONSTĂ ÎN ASIGURAREA UNUI VOLUM SPORIT DE PRODUSE CHIMICE LA EXPORT, CALITĂȚII SUPERIOARE A PRODUSELOR ȘI A AMBALAJELOR DESTINATE EXPORTULUI

În cele ce urmează se prezintă o parte din exporturile de produse chimice românești realizate în ultimul timp.

Produse sodice

În cursul lunilor trecute au avut loc expedieri masive de produse sodice românești prin portul Constanța: spre Siria, Liban, Republica Arabă Unită, R.F.G., Ceylon și Turcia sodă calcinată, spre Brazilia și Sudan sodă caustică.

O cantitate de cîteva zeci de mii t sodă calcinată a fost contractată cu firmele Gereno și Sudaminter din Argentina. Primul lot de peste 8 000 t din acest contract s-a expediat în luna februarie, pe vasul Atenian. La sfîrșitul lunii aprilie s-a expediat un alt lot asemănător. Contractul se va lichida complet prin livrarea mărfii în cinci cargouri complete.

Merită să fie subliniate eforturile depuse de lucrătorii Uzinelor de produse sodice-Ocna Mureș pentru succesele obținute în îndeplinirea sarcinilor de export.

Fluosilicat de sodiu

Acest produs se pune la dispoziția exportului de către Uzina de superfosfați și acid sulfuric-Năvodari.

În prezent, întreprinderea CHIMIMPORT București duce tratative pentru vînzarea unei cantități de 300—400 t fluosilicat de sodiu firmei Klokner din R.F.G.

Carbid

În cursul lunii aprilie s-a încărcat pe vasul românesc Buzău un transport de carbid destinat pentru Republica Arabă Unită, iar pe vasul Pitești un transport din aceeași marfă pentru Siria.

Bicromat de sodiu

Agenția Economică a R.P.R. din Paris s-a ocupat în ultimul timp cu plasarea bicromatului de sodiu în Franța. Tratativele duse cu firma Debauche s-au concretizat prin încheierea unui contract pentru livrarea unei importante cantități de bicromat de sodiu, produs pus la dispoziția exportului de către Combinatul chimic—Tîrnăveni.

Bicromatul de sodiu românesc este apreciat și solicitat din ce în ce mai mult în străinătate. Pînă în prezent în acest an s-a vîndut bicromat de sodiu românesc în șase țări: Franța, R. S. F. Iugoslavia, R.F.G., Austria, Italia și Turcia.

Tripolifosfat de sodiu

Un nou produs fabricat în R.P.R., care în urma prospectării pieței externe reiese că se va bucura de succes, este tripolifosfatul de sodiu livrat de Uzina de îngrășăminte chimice-Valea Călugărească.

Negru de fum

Recent s-au încheiat noi contracte pentru vînzări de negru de fum semiactiv Furnal R 300 în Republica Arabă Unită. Clienți sînt firmele Genchemix și Narubin.

Fenol

Firma Romanex, reprezentanta întreprinderii CHIMIMPORT București pe piața Austriei, s-a ocupat în ultimul timp și de plasarea de fenol românesc.

Printre ultimii clienți care au achiziționat fenol românesc, se pot cita firmele Vereinigte Chemische Fabriken din Viena și Stickstoffwerke din Linz. Contractele încheiate în luna aprilie cu aceste firme însumează aproximativ 300 t.

În Suedia, firma Oljekonsumenters este un client vechi pentru fenolul românesc. În luna aprilie s-au încheiat noi contracte pentru livrarea a peste 400 t fenol aceleiași firme, iar în prezent se duc tratative pentru circa 1 000 t din aceeași marfă.

Un alt contract pentru livrarea a cîtorva sute de tone fenol românesc în R.P.U. a fost încheiat cu firma Chemolimpex din Budapesta.

Între ultimele expedieri de fenol se poate cita cantitatea de cîteva sute tone încărcate pe vasul Stela Polaris cu destinația Israel. Contracte noi pentru livrarea de fenol obținut la Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice-Onești au fost încheiate cu firma Polychemia din Londra.

Medicamente

În urma tratativelor duse de Agenția Economică a R.P.R. din Moscova cu întreprinderea sovietică de comerț exterior Medexport, s-a încheiat un contract pentru livrarea a mai multe zeci de mii de fiole Gerovital H3.

In prezent, Agenția Economică a R.P.R. din Moscova este în tratative cu întreprinderea Medexport pentru contractarea și a altor medicamente românești în U.R.S.S.

Contracte pentru livrarea medicamentului Gerovital H3 s-au încheiat și cu alte

țări. Astfel, recent au avut loc tratative la București între Reprezentanța Comercială Mongolă și întreprinderea CHIMIMPORT București. Cu această ocazie s-a semnat un contract pentru livrarea a aproape 200 000 fiole Gerovital H3 către întreprinderea Raznoimport din Ulan Bator. Este prima vînzare pentru medicamentul Gerovital H3 în Republica Populară Mongolă.

Firma Continental din Amsterdam este reprezentanta întreprinderii CHIMIMPORT București pentru vînzarea medicamentului Gerovital H3 în Olanda, Belgia și R.F.G. (în R.F.G. acest medicament se comercializează sub denumirea Gero H3 Aslan). Pînă în prezent firma Continental a comandat Gerovital H3 exclusiv sub formă de fiole. Recent, această firmă a transmis întreprinderii CHIMIMPORT București prima sa comandă de Gerovital H3 drajeuri.

★

Între ultimele tranzacții care s-au încheiat, se pot menționa cele pentru produsele cloramfenicol, dragee uri și calciu gluconic, substanță și fiole. Ambele produse se fabrică de către întreprinderea Terapia-Cluj.

Între livrările de substanțe farmaceutice românești prin portul Constanța, se pot cita benzoatul de sodiu pentru India și Siria.

Naftenați metalici

Alături de detergenții sintetici care se comercializează în străinătate sub marca înregistrată internațional Dero, Uzina de detergenți Ploiești produce pentru export și naftenați metalici: de calciu, de plumb, de zinc, de cupru și de mangan.

Recent s-a încărcat la Constanța pe vasul Mir o cantitate de cîteva zeci de tone naftenat de cupru cu destinația Republica Populară Chineză.

Hidrocarburi aromatice

Din portul Constanța s-au expediat recent cantități însemnate de hidrocarburi aromatice românești, produse ale Rafinăriei nr. 7 Brazi. Astfel s-au expediat: *o*-xilen pentru firma Ciba din Elveția, xilen și toluen pentru firma Brenntag din R.F.G. și pentru firma belgiană Soprochim.

Altă cantitate însemnată de *p*-xilen destinată pentru firma Hoechst din R.F.G. se află la Constanța sub încărcare. Firma Soprochim din Belgia, după livrările din 1963, a trimis în luna martie un delegat la București pentru a trata noi achiziții de hidrocarburi aromatice românești. Tratativele s-au concretizat prin încheierea unui nou contract pentru peste 1 000 t toluen.

O altă hidrocarbură aromatică, obținută de industria cocsochimică, se pune la dispoziția exportului de către Combinatul siderurgic Hunedoara. Este vorba despre antracen brut 28—30%. Între primele contracte încheiate pentru livrarea acestui produs se poate aminti cel încheiat cu firma Sinochem din Pekin.

Ulei de ricin

Uleiul de ricin este pus la dispoziția exportului de Fabrica de ulei Roșiorii de Vede, care a fost profilată pentru producerea acestui ulei. Se oferă la export ulei de ricin tehnic de presă și de extracție, precum și ulei de ricin medicinal. Uleiul de ricin tehnic de presă corespunde calitativ prescripțiilor standardului britanic.

Unul dintre cei mai importanți clienți pentru uleiul de ricin românesc este firma Hubbe din R.F.G. Recent, s-a încărcat la Constanța o importantă cantitate de ulei de ricin tehnic de presă, destinat acestei firme.

invenții

Brevet R.P.R. 45681/1962: **Procedeu pentru obținerea de site moleculare.** Colectiv S. Solacolu, Fr. Gothard și alții.

Sitele moleculare sînt substanțe cu structură rigidă tridimensională, în special alumino-silicați cristalini din clasa izotopilor, care conțin în interiorul structurii cavități ce comunică între ele și cu exteriorul prin pori de o uniformitate practic absolută. Diametrul porilor sitelor moleculare, format din inele de ioni de oxigen aparținînd în comun tetraedrilor de SiO_4 și AlO_4 crește cu raportul dintre siliciu și aluminiu din compoziția silicatului și este cu atît mai mare cu cît numărul ionilor metalici din structură este mai mic.

Folosirea ca solvent a sitelor moleculare prezintă numeroase avantaje față de alți solvenți, și anume:

Prin regenerări repetate sitele moleculare pierd la început 20—30% din capacitatea de sorbție inițială, păstrează însă apoi restul capacității de sorbție timp nedefinit, rezistînd bine și la temperatura de 800°C, față de silicagel, de exemplu, care pierde treptat întreaga capacitate de sorbție — aproximativ 50% după 30—60 regenerări — și se dezactivează ireversibil prin încălzire la temperaturi de peste 200°C.

Această proprietate a sitelor moleculare face ca separările prin persorbție să se poată realiza în regim adiabatic în cicluri foarte scurte, spre deosebire de adsorbanții pentru care trebuie asigurat regimul izoterm.

Sitele moleculare nu sînt sensibile față de impuritățile reactive din amestecurile cu care vin în contact și nici față de contactul direct cu apa lichidă, spre deosebire de silicagel, care se dezactivează prin contactul cu asemenea impurități și se destramă în contact cu apa. De asemenea, sitele moleculare, spre deosebire de alți adsorbanți, nu provoacă polimerizarea olefinelor sup. se uscării înaintate. Majoritatea sitelor moleculare sînt stabile la $pH = 5—12$ și au stabilitate termică.

Viteza de sorbție a substanțelor în sitele moleculare este cu mult mai mare. Aceste calități (capacitate de sorbție, selectivitate, stabilitate termică și fizico-chimică, rezistență la difuziune, rezistență mecanică etc.) și multiplele aplicări ale sitelor moleculare au determinat un colectiv de la Institutul politehnic București și Institutul Petrochim să studieze această problemă și să elaboreze un procedeu original, care este cuprins în brevetul prezentat și care a fost brevetat și în străinătate.

În principiu, invenția constă dintr-un procedeu pentru obținerea granulelor cu diferite forme geometrice de site moleculare cu pori de 4 sau 5 Å pentru separări prin persorbție în pat fix și fază gazoasă din alumino-silicați. În scopul evitării reducerii activității sitelor moleculare prin introducerea de adaosuri liante după formarea structurii reticulare zeolitice, se face granularea aluminosilicatului înainte de a fi supus prelucrării chimice în vederea transformării în sită moleculară. Pentru aceasta se folosește un adaos potrivit de apă, cu ajutorul căreia materialul este modelat în formele geometrice dorite, acestea supunîndu-se apoi calcinării, pentru a le conferi rezistența mecanică necesară.

Procedeele cunoscute pentru obținerea sitelor moleculare prevăd granularea sitelor moleculare ca atare, pentru aceasta fiind necesară introducerea diferitelor substanțe inerte care se întărește, ceea ce are ca urmare micșorarea concentrației sitei moleculare în produsul finit. Procedeul are avantajul că prevede în prima fază granularea materiei prime (de exemplu caolina) prin procedee obișnuite, iar apoi materialul granulat este supus tratamentelor termice și chimice în vederea transformării lui în sită moleculară. Se evită astfel diluarea substanței active cu diferite adaosuri liante, inerte din punctul de vedere al persorbției.

RECENZII

I. MOLDOVAN şi GH. CHIVU

Tehnologia îngrăşămintelor minerale, vol. II, Editura tehnică, Bucureşti, 1964, format 170×240 mm, 367 p., 179 fig. şi 99 tabele.

Al doilea volum din «Tehnologia îngrăşămintelor minerale» este consacrat îngrăşămintelor care au ca element nutritiv de bază azotul, celor cu potasiu şi microîngrăşămintelor. Autorii au căutat să facă o legătură strînsă cu materialul publicat în primul volum, urmărind să prezinte în mod unitar tehnologia îngrăşămintelor minerale cu multiplele ei aspecte. Volumul al doilea păstrează trăsăturile şi calităţile primului volum, astfel încît alcătuiesc împreună o lucrare bine închegată, în care este arătat stadiul actual al tehnicii în acest domeniu.

Cea mai mare atenţie s-a acordat îngrăşămintelor cu azot, cărora le sînt consacrate 4/5 din acest volum. Ţinînd seamă de faptul că la noi în ţară există o puternică şi modernă industrie de produşi cu azot, autorii au căutat să pună la îndemîna cadrelor tehnice din sector un material de sinteză care să cuprindă toate problemele unităţilor moderne ale acestei industrii.

Deşi pe plan mondial, producţia îngrăşămintelor de potasiu este de importanţă comparabilă cu cea a îngrăşămintelor cu azot, tehnologia mai simplă a prelucrării zăcămintelor de potasiu justifică consacrarea unui spaţiu mai redus acestora. De altfel, îngrăşăminte cu potasiu încă nu se produc în ţară, acestea constituind o preocupare de cercetare intensă. Deoarece zăcămintele indigene de potasiu impun însă adoptarea unor linii tehnologice deosebite de cele cunoscute din literatura de specialitate, s-au prezentat numai datele principale ale prelucrării mecanice şi chimice aplicate în alte ţări pentru valorificarea sărurilor de potasiu. Totuşi, disproporţia dintre spaţiile acordate celor două categorii de îngrăşăminte, cele cu azot şi cele cu potasiu, nu poate fi atribuită decît problemelor de ordin editorial. (Probabil din aceleaşi motive la fabricarea amoniacului au fost dezvoltate numai procedeele moderne industriale.)

Dintre îngrăşămintele cu potasiu cea mai mare atenţie s-a acordat clorurii de potasiu. Sînt arătate principiile tehnologice pentru obţinerea acesteia prin prelucrare mecanică sau chimică a diverselor minereuri brute de potasiu. Se arată, de asemenea, fabricarea altor săruri de potasiu pornind de la clorură. Este de aşteptat ca într-o ediţie viitoare problemele editoriale să fie trecute pe plan secundar, astfel încît să se acorde o extindere mai mare şi îngrăşămintelor cu potasiu.

Dacă se face o comparaţie a modului de expunere între îngrăşămintele cu fosfor şi cele cu azot, se constată că în ambele cazuri este prezentată o mare diversitate de tehnologii la care amprenta noului în tehnică este permanent prezentă. Ca şi în primul volum, diversele tehnologii sînt judicios analizate, expunîndu-se mai întîi foarte complet bazele fizico-chimice ale proceselor, după care se descrie tehnologia respectivă. Studiul factorilor care influenţează procesul de fabricaţie (parametrii tehnologici) este bine dezvoltat, reuşindu-se astfel să fie cuprinse în lucrare îndrumări preţioase referitoare la conducerea proceselor de producţie.

Prezentarea diverselor procedee pentru fabricarea aceluiaşi produs nu este făcută descriptiv. Sînt analizate critic diversele tehnologii, scoţîndu-se în evidenţă avantajele şi dezavantajele fiecărui procedeu, precum şi condiţiile în care ar trebui adoptat. Ca şi în cazul îngrăşămintelor cu fosfor, autorii au fost preocupaţi continuu de analizarea indicilor tehnico-economici, care constituie un obiectiv principal în expunerea fabricării fiecărui produs.

Problemelor de coroziune, precum şi automatizării proceselor tehnologice li s-a acordat o atenţie specială, deoarece aceste probleme constituie preocupări permanente ale cadrelor tehnice din sector.

Dezvoltarea acordată de autori îngrăşămintelor lichide este pe deplin justificată, deoarece factorii preţ de cost şi eficacitate (încorporare şi capacitate de asimilare pentru plante), care sînt preponderenţi în industria de îngrăşăminte, au dictat dezvoltarea deosebită a îngrăşămintelor lichide: amoniacaţi şi carboamoniacaţi. Capitolul consacrat îngrăşămintelor lichide compuse întregeşte în mod reuşit capitolele consacrate în primul volum îngrăşămintelor mixte şi complexe.

Al doilea volum din «Tehnologia îngrăşămintelor minerale» fiind la acelaşi nivel tehnic ridicat ca şi primul volum al lucrării va prezenta acelaşi interes deosebit pentru cadrele tehnice din acest domeniu.

S. IONESCU

Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante, Editura Academiei R.P.R., Bucureşti, 1963, 269 p.

Chimia radiaţiilor este o ramură relativ nouă a chimiei, care a început să ia o dezvoltare tot mai mare în ultimul deceniu, reprezentînd un exemplu tipic de aplicare a energiei atomice în scopuri paşnice. Într-adevăr, sub acţiunea radiaţiilor de mare energie, care pot fi atît radiaţii electromagnetice cu lungimi de undă sub 100 Å, cît şi radiaţii corpusculare (neutroni rapizi, particule α şi β, protoni, ioni grei acceleraţi, fragmente de fisiune) se pot obţine o serie de compuşi valoroşi, de importanţă industrială. Datorită energiei mari pe care o transportă şi care depăşeşte cu mult energia de legătură a electronilor în atomi sau a atomilor între ei, aceste radiaţii provoacă ionizarea atomilor şi moleculelor întîlnite în mediul pe care îl străbat. De asemenea, radiaţiile ionizante pot produce şi excitarea atomilor sau moleculelor, asemănîndu-se din acest punct de vedere cu radiaţiile de energie mai mică (ultraviolete, vizibile, infraroşii). Valorile cele mai mari ale energiei transportate de radiaţiile ionizante se întîlnesc la particulele accelerate, aceste valori putînd depăşi 10^{10} eV pe particulă.

Lucrarea de faţă, împărţită în şapte capitole, începe cu o expunere rezumativă a interacţiunii radiaţiilor de mare energie cu substanţa, după care se examinează modul în care se produc reacţiile chimice induse de radiaţiile ionizante. Se descrie acţiunea acestora asupra gazelor, soluţiilor apoase şi coloidale, corpurilor solide şi se fac o serie de consideraţii privind cinetica proceselor. În continuare se indică metodele de determinare a produşilor formaţi prin iradiere (spectrometria de masă, rezonanţa paramagnetică şi cromatografia de gaze) şi se descriu diferitele surse de radiaţii utilizate în laborator şi în industrie (surse nucleare şi acceleratoare de particule), arătîndu-se totodată criteriile pentru alegerea sursei de iradiere. Se expun, de asemenea, metodele de dozare a radiaţiilor ionizante. O atenţie deosebită se acordă reacţiilor chimice cercetate pînă în prezent în acest domeniu. Se prezintă reacţiile induse de radiaţii în chimia anorganică şi organică, acţiunea radiaţiilor ionizante asupra monomerilor, reticularea polimerilor, copolimerizarea şi grefarea de polimeri. De asemenea, se studiază pe scurt comportarea la iradiere a unor substanţe de interes biologic. Ultima parte a cărţii este consacrată aplicaţiilor industriale ale radiaţiilor ionizante.

Apreciem că materialul care face obiectul prezentei lucrări este expus cu competenţă şi claritate, autorul îmbinînd în mod armonios părţile teoretice cu cele practice.

Cartea se adresează chimiştilor şi inginerilor chimişti care doresc să se iniţieze sau să-şi completeze cunoştinţele în domeniul utilizării radiaţiilor de mare energie în chimie.

D. GOIDEA şi M. MOLDOVAN

Petrochimie, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963, 483 p., 164 fig., format 20 × 16 cm

Destinată şcolilor de maiştri, această lucrare reprezintă un material de folosinţă mult mai largă, servind în egală măsură studenţilor în specialitate, precum şi cadrelor tehnice din diverse ramuri ale industriei chimice, pentru completarea cunoştinţelor. Autorii expun la un nivel mediu-superior diferite procese tehnologice din industria petrochimică şi, legate de acestea, fabricaţii înrudite, care folosesc ca materii prime gaze naturale. Prin modul în care este alcătuită lucrarea, ea poate asigura o documentare destul de completă în acest domeniu, deoarece sînt cuprinse toate aspectele tehnologice legate de fiecare fabricaţie expusă. Accentuînd asupră tehnologiilor aplicate în industria noastră, autorii au meritul de a fi făcut cunoscute şi ultimele realizări din ţară în acest domeniu.

Împărţită în şase părţi după materia primă de bază, cartea cuprinde prelucrarea chimică a metanului, etanului, propanului, butanului şi izobutanului, pentanului şi izopentanului şi, în final, a hidrocarburilor lichide şi solide. S-a adoptat în genere un mod de prezentare unitar, şi anume: se arată tehnologiile de oxidare, clorurare, precum şi cele de piroliză şi dehidrogenare a fiecăruia dintre aceşti componenţi din gazul natural, gaze de sondă sau gaze de rafinărie. Pentru fiecare produs fabricat prin chimizarea acestor materii prime se arată la început chimismul procesului şi proprietăţile produsului obţinut, după care urmează descrierea procesului tehnologic pe baza unei scheme a instalaţiei respective.

Trebuie reţinute unele trăsături ale lucrării, şi anume: sînt prezentate numai părţile esenţiale ale instalaţiilor, fără a insista asupra detaliilor de importanţă locală; este bine expusă fiecare fază din fabricaţie, subliniindu-se rolul acesteia, parametrii optimi şi factorii care influenţează desfăşurarea fazei respective. S-au arătat soluţiile tehnice adoptate pentru rezolvarea diverselor probleme de instalaţii (de exemplu, cele pentru recuperarea căldurii sau a frigoriilor), din care se desprinde şi preocuparea autorilor de a scoate în evidenţă economicitatea şi tehnicitatea ridicată a procedeelor moderne. Din materialul expus se pot desprinde datele mai importante necesare pentru supravegherea fiecărei faze tehnologice, ceea ce constituie un merit al cărţii. Preocupându-se în fiecare caz de materialele de construcţie a utilajelor, aparate de măsură şi control, în multe cazuri şi de indicii de consum, autorii au completat în mod judicios materialul expus.

La prelucrarea chimică a metanului este cuprinsă obţinerea acetilenei şi a prelucrării acesteia prin hidratare, vinilare, clorurare şi etinilare, prezentîndu-se 20 de procese tehnologice pentru fabricarea din aceasta a diverşilor produşi de deosebită importanţă industrială. Obţinerea formaldehidei, a produşilor, cloruraţi, a acidului cianhidric şi a derivaţilor săi din metan este bine expusă. Sinteza metanolului şi fabricarea sulfurii de carbon întregesc materialul din prima parte a cărţii. Ceea ce surprinde este prezentarea regretabil de succintă a sintezei amoniacului, deşi se subliniază importanţa primă a utilizării gazului de sinteză la fabricarea amoniacului. Deoarce sinteza amoniacului nu se încadrează în petrochimie, fiind o industrie anorganică, această omisiune nu este justificată.

În partea consacrată prelucrării chimice a etanului, după ce se arată fabricarea etenei se dezvoltă prelucrarea chimică a acesteia pentru obţinerea alcoolului etilic, oxidului de etilenă, glicolilor etc. În continuare un obiectiv principal îl constituie fabricarea stirenului şi procesele de polimerizare a etenei şi stirenului, subliniindu-se principiile tehnologiei acestora.

Pentru propan, butan şi izobutan, pentan şi izopentan, o extindere deosebită s-a acordat produşilor de dehidrogenare, respectiv propenei, butadienei şi pentenelor, insistîndu-se şi asupra proceselor de polimerizare în fiecare caz.

Cartea reprezintă un material documentar util tuturor celor interesaţi pentru prelucrarea gazului natural, gazelor de sondă şi de rafinărie.

M. MĂLIN şi A. M. DEMETRESCU

Metode electrometrice de analiză în industrie. Editura tehnică, Bucureşti, 1963, 194 p., 67 fig., 17 tabele, format 130 × 200 mm.

Dezvoltarea deosebită a tuturor ramurilor industriale care a avut loc în ultimele decenii a impus noi şi multiple sarcini metodelor de control. A apărut astfel necesitatea determinării curente a unor noi elemente sau parametri (care în trecut nici nu se determinau), exactitatea rezultatelor analizelor devine o problemă-cheie pentru stricta supraveghere a proceselor tehnologice şi, o dată cu aceasta, reducerea duratei de executare a determinării este impusă de controlul rapid şi eficient al producţiei. În aceste condiţii, metodele de analiză fizico-chimică s-au dezvoltat mult datorită exactităţii, rapidităţii şi simplităţii de execuţie a determinărilor. Printre aceste metode cele electrometrice ocupă un loc de frunte.

În lucrare, autorii s-au ocupat de unele dintre metodele de analiză care au la bază proprietăţile electrochimice ale substanţelor de cercetat şi care sînt aplicate curent în tehnică: electrogravimetria, polarografia şi amperometria. Acestea sînt metode obiective şi rapide.

Fiecare dintre cele trei metode de analiză este prezentată în mod similar, avînd la început o expunere a bazelor teoretice ale metodei, urmată de o descriere a aparaturii şi a modului de funcţionare. După cum era şi firesc, în cazul analizei polarografice aspectele teoretice sînt mult mai dezvoltate decît la celelalte metode, principiile de funcţionare a aparaturii precedînd această expunere pentru a o face mai uşor accesibilă. Numai apoi se redau cele cinci metode de lucru pentru determinări polarografice. Pentru analiza amperometrică, după studierea bazelor teoretice se analizează avantajele metodei, subliniindu-se domeniile de aplicare şi încheindu-se cu o comparaţie faţă de alte metode electrometrice. Faptul că această metodă este mult mai simplă decît cea polarografică, permiţînd titrări de substanţe de ordinul 10^{-4}—10^{-5} n, a asigurat succesul ei rapid. Dacă la analiza polarografică autorii au expus sumar polarografia în mediu neapos şi în săruri topite, dînd mai mult principii de lucru şi, succint, unele exemple, pentru analiza amperometrică se dezvoltă şi metoda de titrare cu doi electrozi indicatori polarizabili, care prezintă avantaje nete în cazul sistemelor redox.

Lucrarea are o accentuată orientare aplicativă şi de aceea cele mai extinse capitole pentru fiecare metodă electrometrică sînt consacrate determinărilor practice. Autorii, căutînd să asigure un material de directă utilitate practică, au expus pentru fiecare caz în parte modul de lucru şi au dat indicaţii asupra condiţiilor optime de executare a analizei. Astfel, sînt prezentate determinările electrogravimetrice pentru 13 cationi, cele polarografice pentru nouă şi cele amperometrice cu un electrod indicator pentru 10 cationi (iar cu doi electrozi indicatori pentru doi cationi) dintre cei mai des întîlniţi în practică. Mai sînt date metode amperometrice pentru determinarea acidului boric şi a iodului.

Prezentînd numai acest material, autorii nu au epuizat numeroase aplicaţii practice ale celor trei metode electrometrice de analiză şi ar fi fost foarte utilă dezvoltarea anumitor aspecte abordate (de exemplu polarografia în medii neapoase sau cea în săruri topite).

Metodele de determinare cuprinse în carte sînt foarte utile pentru analiştii care lucrează în domeniul anorganic şi al metalurgiei neferoase, precum şi pentru cei din industria minieră.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 5. Index 43 404. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560 11 759/1962

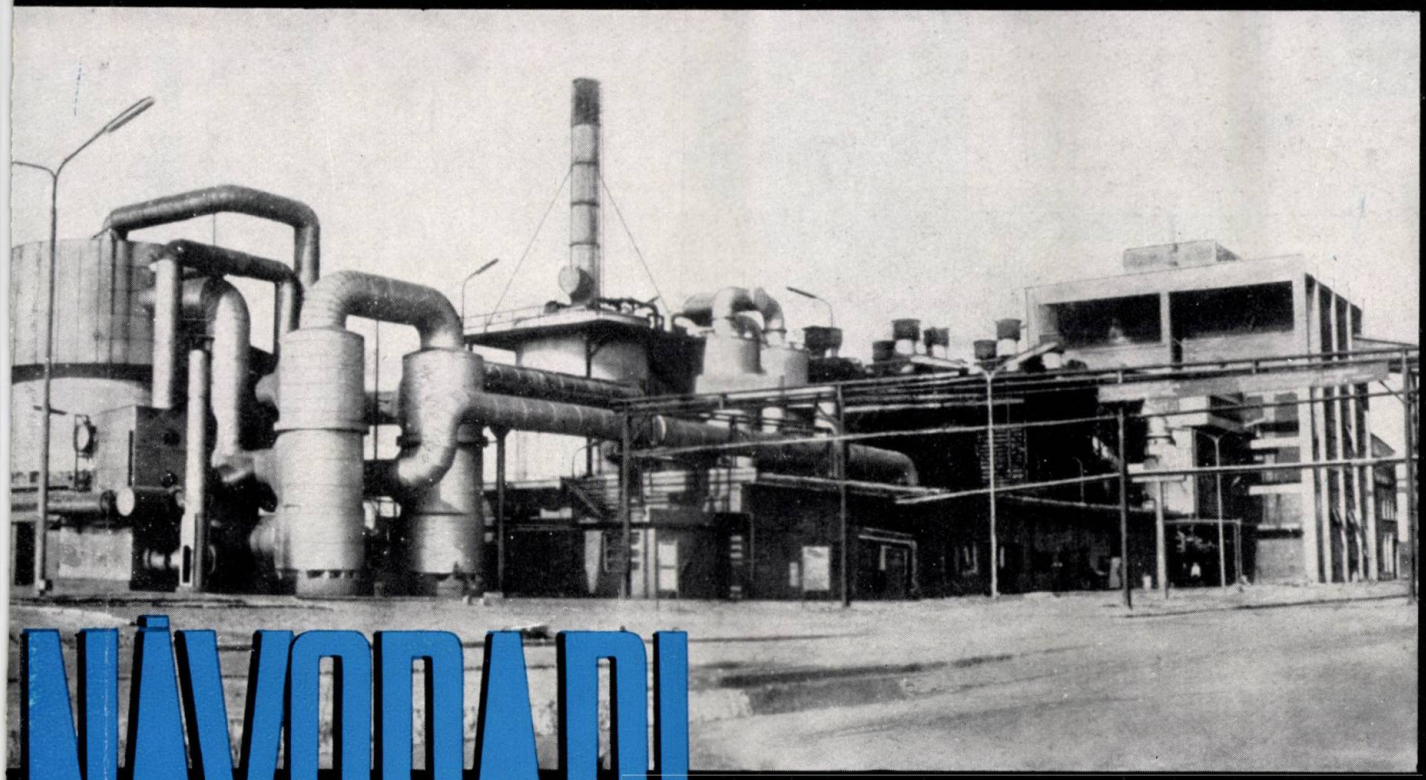
Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «Arta grafică», Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti.

1883

UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

PENTRU AGRICULTURĂ

SUPERFOSFAT SIMPLU
SUPERFOSFAT GRANULAT



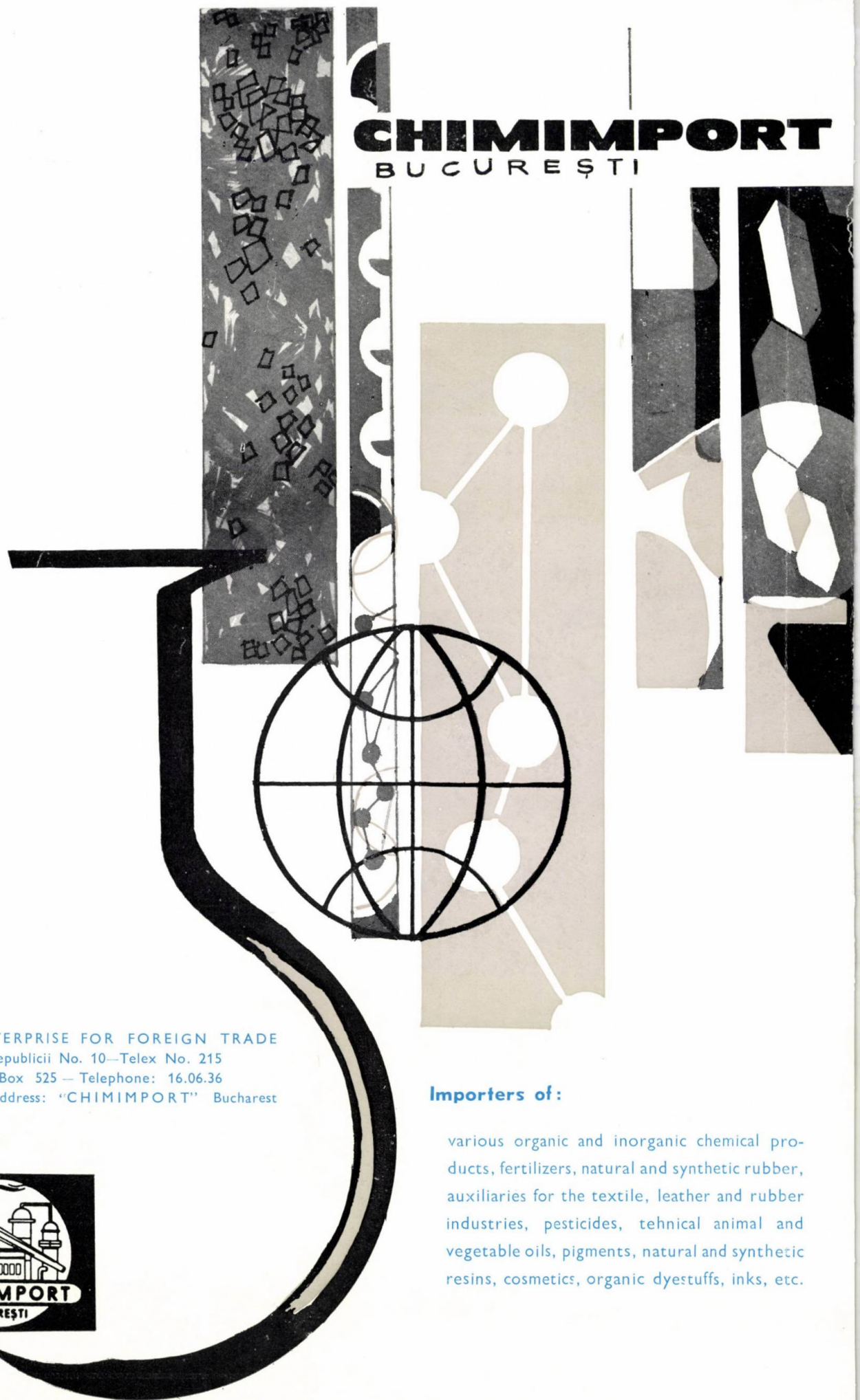
NĂVODARI

produce

PENTRU INDUSTRIE

ACID SULFURIC
SULFIT DE SODIU
ACID SULFURIC CHIMIC PUR
FLUOROSILICAT DE SODIU
UTILAJ CHIMIC

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI



STATE ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE
Bd. Republicii No. 10—Telex No. 215
P.O. Box 525 — Telephone: 16.06.36
Telegraphic address: "CHIMIMPORT" Bucharest

Importers of:

various organic and inorganic chemical products, fertilizers, natural and synthetic rubber, auxiliaries for the textile, leather and rubber industries, pesticides, tehnical animal and vegetable oils, pigments, natural and synthetic resins, cosmetics, organic dyestuffs, inks, etc.

LIVREAZĂ:

FENOL

calitate extra, utilizat ca materie primă la fabricarea relonului.

RĂȘINI FENOLICE

de tip novolac și rezol, precum și în soluție alcoolică pentru turnări în coji de bachelită.

PRAFURI DE PRESARE FENOLFORMALDEHIDICE

de uz general, de uz electrotehnic și în mod special pentru piese rezistente în condițiile de climă tropicală. Prafurile de presare se pot livra într-o gamă largă de culori: roșu, negru, maro, verde, albastru etc.

NITROBENZEN

și alte produse intermediare pentru industria de coloranți și medicamente.

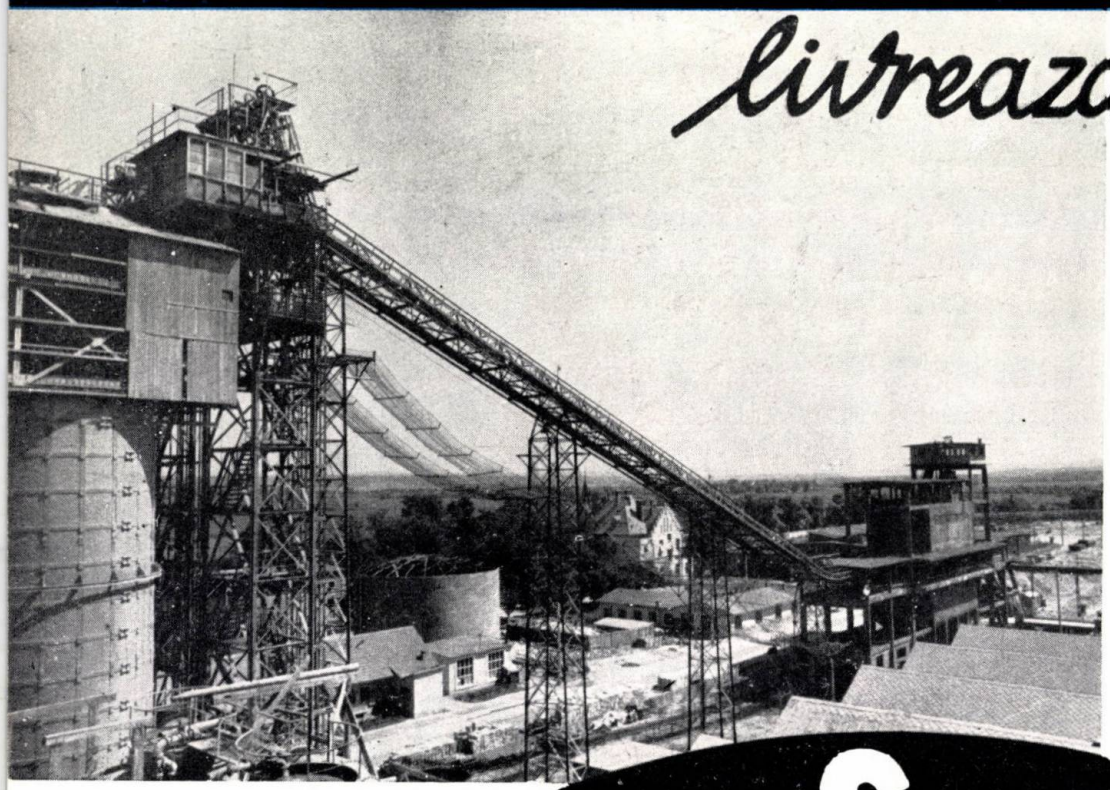
CELULOID

în plăci de toate dimensiunile în culori variate, precum și marmorat, placat, sidefat etc.

UZINELE DE PRODUSE SODICE

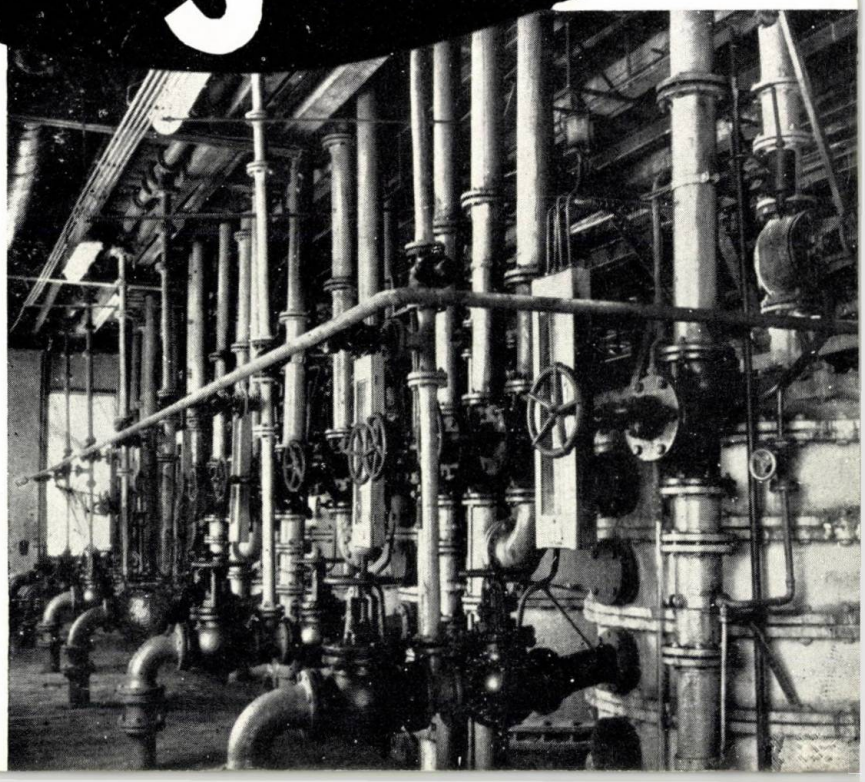
OCNA MUREȘ

livrează



Sodă caustică 96—98% NaOH
Sodă calcinată 98—99% Na_2CO_3
Bicarbonat industrial
Bicarbonat farmaceutic
Bicarbonat de sodiu alimentar
Silicat de sodiu lichid 38/40
Silicat de sodiu lichid 58/60

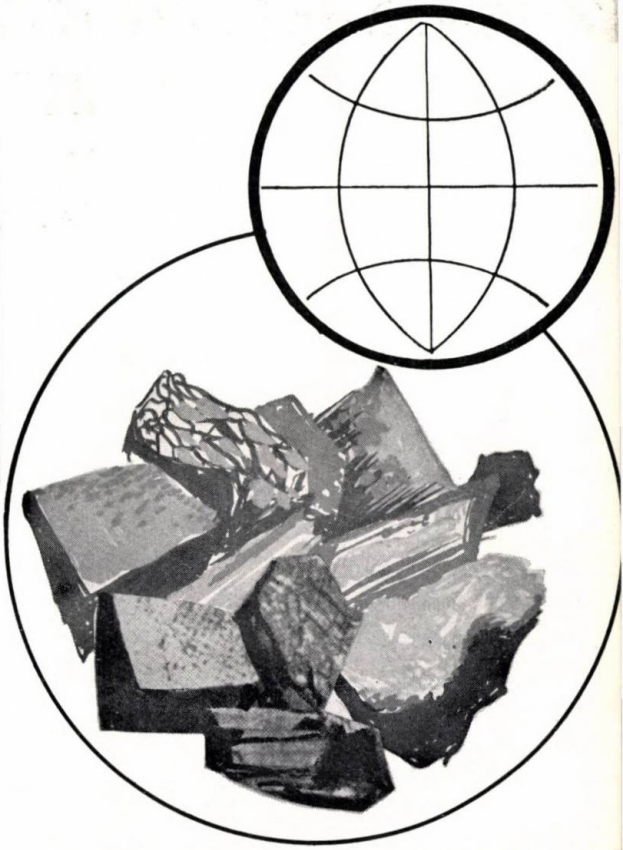
UPSOM



Silicat de sodiu lichid tip C
Silicat solid 1/2
Silicat solid 1/3
Clorură de calciu
Sodă cristalizată
Silicagel
Sodil

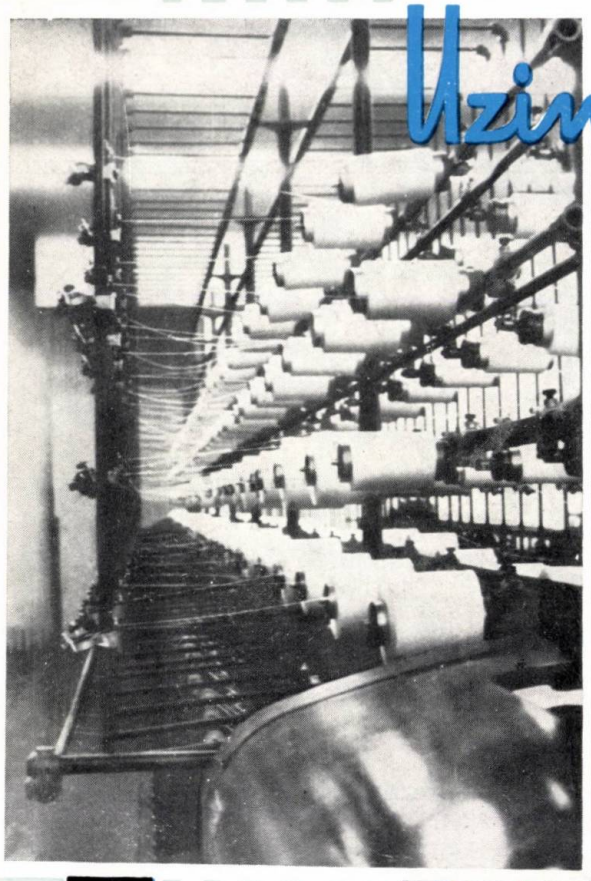
MEILER UND RETORTENHOLZKOHLE
GROSSKÖRNIG
HOHER HEIZWERT
MINIMALER FEUCHTIGKEITSGEHALT
MINIMALE RÜCKSTÄNDE

Lieferbar gesackt oder lose auf Wunsch des Kunden bietet an:

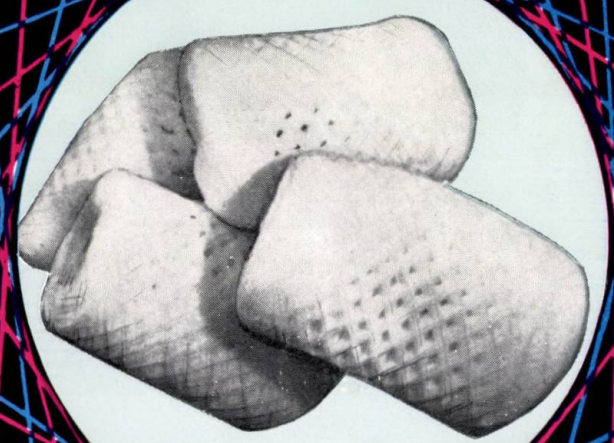


EXPORTLEMN

RUMÄNIEN, BUKAREST 4, Piaţa Rosetti; Postfach: 801
Telex: 250; Internationaler Fernruf: 243
Drahtanschrift: EXPORTLEMN – Bukarest



Uzina de fibre sintetice Săvinești



UZINA DE FIBRE SINTETICE
UFS
SĂVINEȘTI

Fibre supraelastice Relon

pentru:

- Ciorapi
- Șosete
- Costume de baie
- Costume de schi
- Bluze și cămăși bărbătești
- Pulovere ușoare

Caracteristici: Titru: 7,6/20 × 2 S 120 tors/m (în tex); 70/20 × 2 S 120 tors/m (în den)

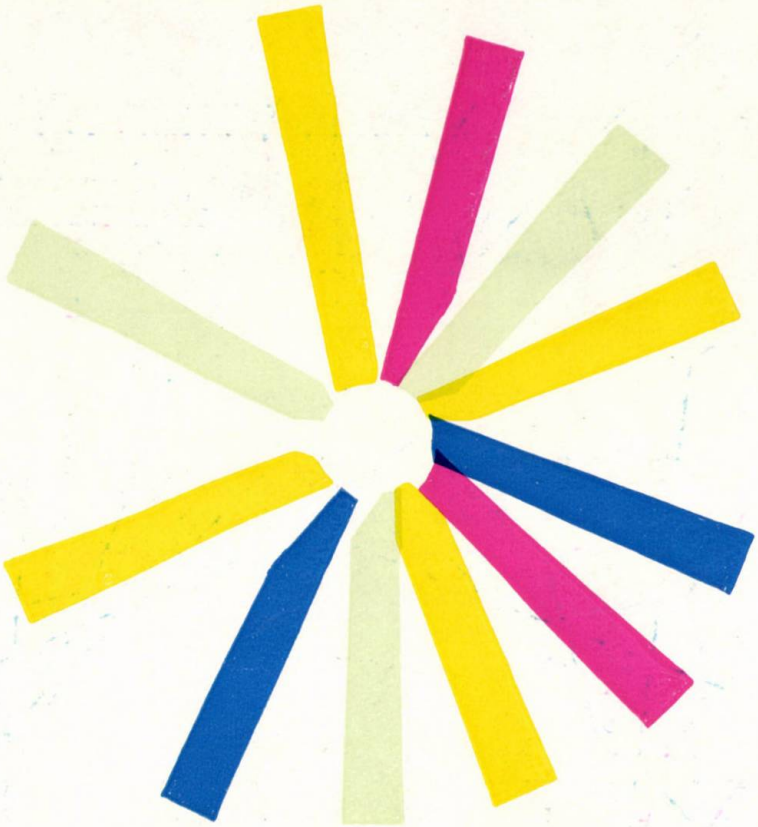
Tenacitate: în gr/tex min. 32,2; în gr/den min. 3,5

Grad de elasticitate: la o tensiune 0,3 gr/den, min. 60%

Bună afinitate față de coloranți

SE LIVREAZĂ ÎN BOBINE CONICE SAU SCULURI

1883



COLOROM

CODLEA

COLORANȚI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ȘI DE PIELĂRIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HÎRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

fenol

Pentru industria materiale plastice, fabricarea fibrelor ar ficiale, sinteza coloranților semifabricatelor.

COMBINATUL DE CAUCIUC SINTETI

ȘI PRODUSE PETROCHIMICE

ONEȘTI

Solvent în industria lacurilor și vopselelor, pentru fabricarea peliculelor cinematografice, a mătăsii artificiale, a sticlei organice și a substanțelor organice.

acetona

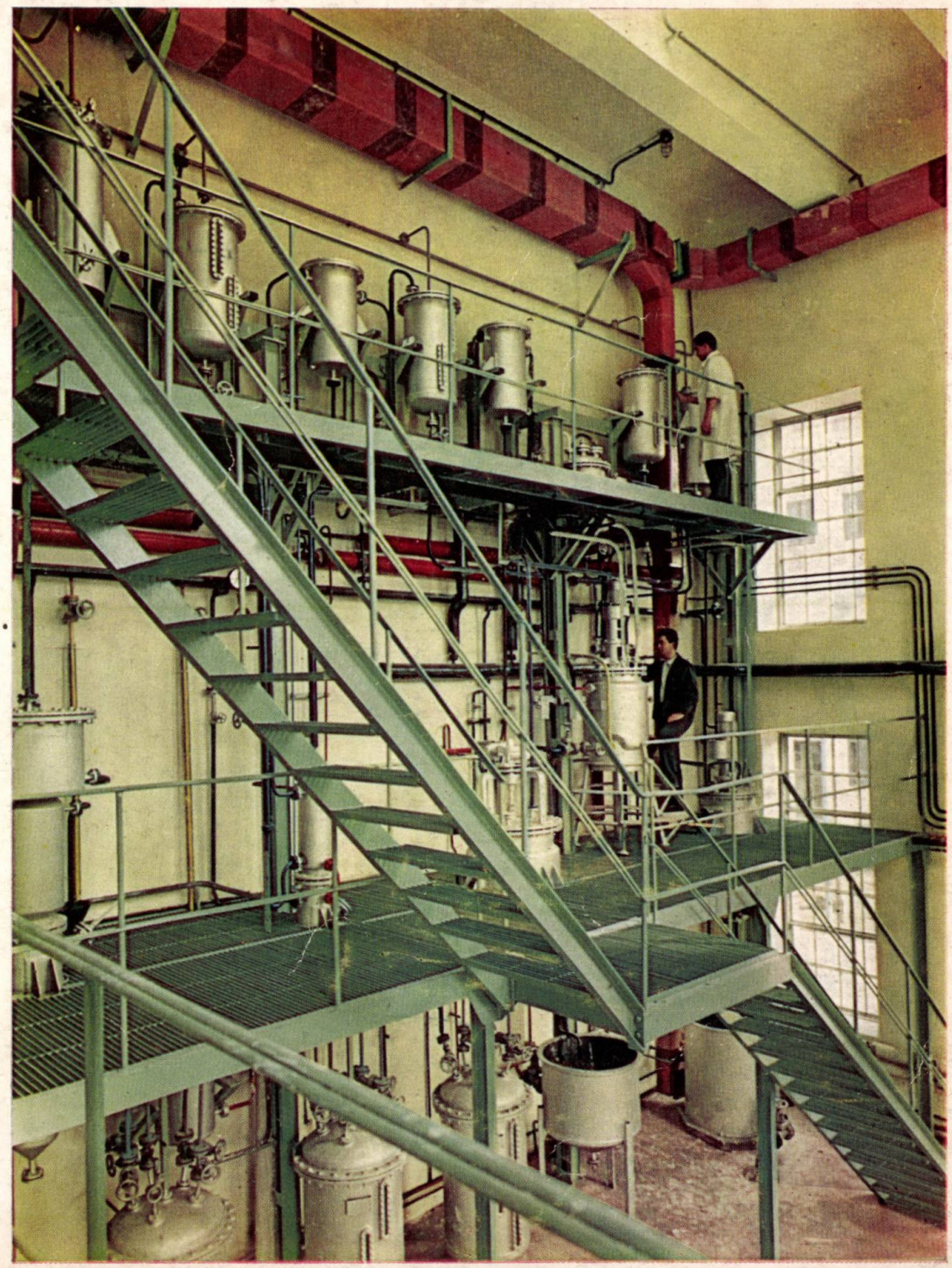
E 1446

R

REVISTA DE CHIMIE

9

BEFIZÁLVA



SEPTEMBRIE 1964
Vol. 15 — Pag. 531—592
★
BUCUREȘTI
ROMÎNIA

ARGEȘUL

FABRICA DE TANANȚI DE EXTRACȚIE

„ARGEȘUL"

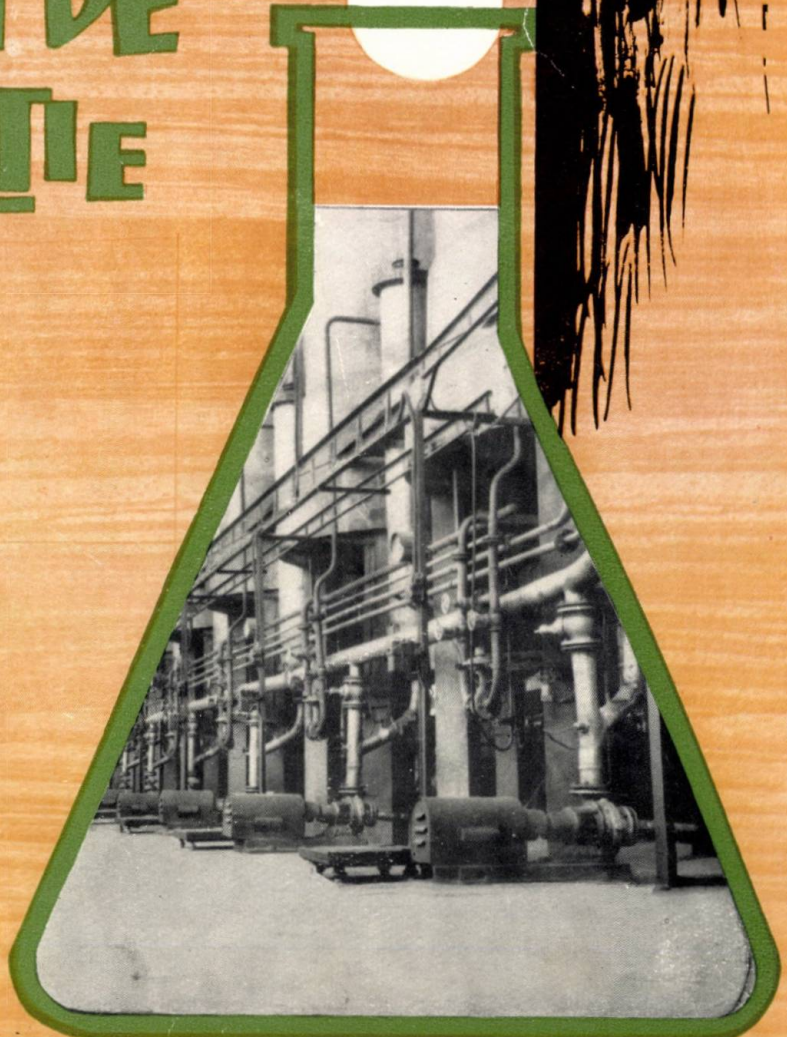
Str. Dobrogeanu Gherea nr. 58 — Pitești
Telefon 3850, 3851
Raionul Pitești — Regiunea Argeș

LIVREAZĂ:

EXTRACT TANANT DIN LEMN DE STEJAR

CIFRA DE RAPORT (CR) 62—63
SUBSTANȚE INSOLUBILE, MAX. 2,2%
SUBSTANȚE TANANTE RAPORTATE LA SUBSTANȚA USCATĂ (T), MIN. 60%
SEDIMENT GRAVIMETRIC, MAX. 9%

TANANȚI DE EXTRACȚIE



1883

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

***	531—534	Instalaţia de acid fosforic şi tripolifosfat de sodiu de la Uzina de îngrăşăminte chimice — Valea Călugărească
M. OLARU, T. SEGĂRCEANU şi A. MOSCOVICI	535—541	Purificarea indiului tehnic în vederea obţinerii indiului pur pentru semiconductoare
M. KLANG şi Ş. MARINESCU	542—545	Unele aspecte ale conversiei acidului ricinoleic la acid sebacic
E. PALTIN şi E. TEODORU	546—550	Sinteza pentaeritritei şi utilizările ei
V. E. SAHINI	551—552	Asupra stabilităţii hidrocarb. aromatice condensate. III. Evidenţa polarografică a interacţiunii între sistemele de electroni σ şi π
M. ZAPAN, M. CONSTANTINESCU, Z. COŞOCARU, V. ANDREESCU şi G. TITIRICĂ	553—555	Metodă pentru determinarea continuă a dedurizării apei cu schimbători de ioni
ST. MIHÁLKA	557—560	Problema sensibilităţii în analiza spectrală a minereurilor şi creşterea ei cu metoda statistică
V. BĂRCĂNESCU, E. POTAMIAN şi S. CĂLUGĂREANU	561—564	Analiza complexometrică-cromatografică a feritelor
AL. GH. IONESCU şi A. ANGHELESCU	565—566	Analiza polietilenpoliaminelor prin cromatografia de gaze

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

C. WANYOREK	567—571	Oţeluri rezistente la cald şi refractare

PROTECŢIA MUNCII

I. GRIGORESCU şi GH. TOBĂ	572—574	Determinarea acidului cianhidric în atmosfera industrială

SCURTE COMUNICĂRI

V. FLOREA, E. AITEANU, M. MEDIANU şi I. BUCUR	575	Contribuţii la metodologia de control fizico-chimic al spiramicinei
A. SPITZER, A. SCHWEIGER şi V. POPOVICI	576	Dozarea volumetrică a ionului fosfat utilizînd ca indicator albastru acid cromatabil
C. RUSSU şi M. MADGEARU	576—577	Contribuţii la dozarea vitaminelor din siropuri

CRONICĂ

577—578

INFORMAŢII ECONOMICE

579—580

DOCUMENTARE

581—589

RECENZII

590—592

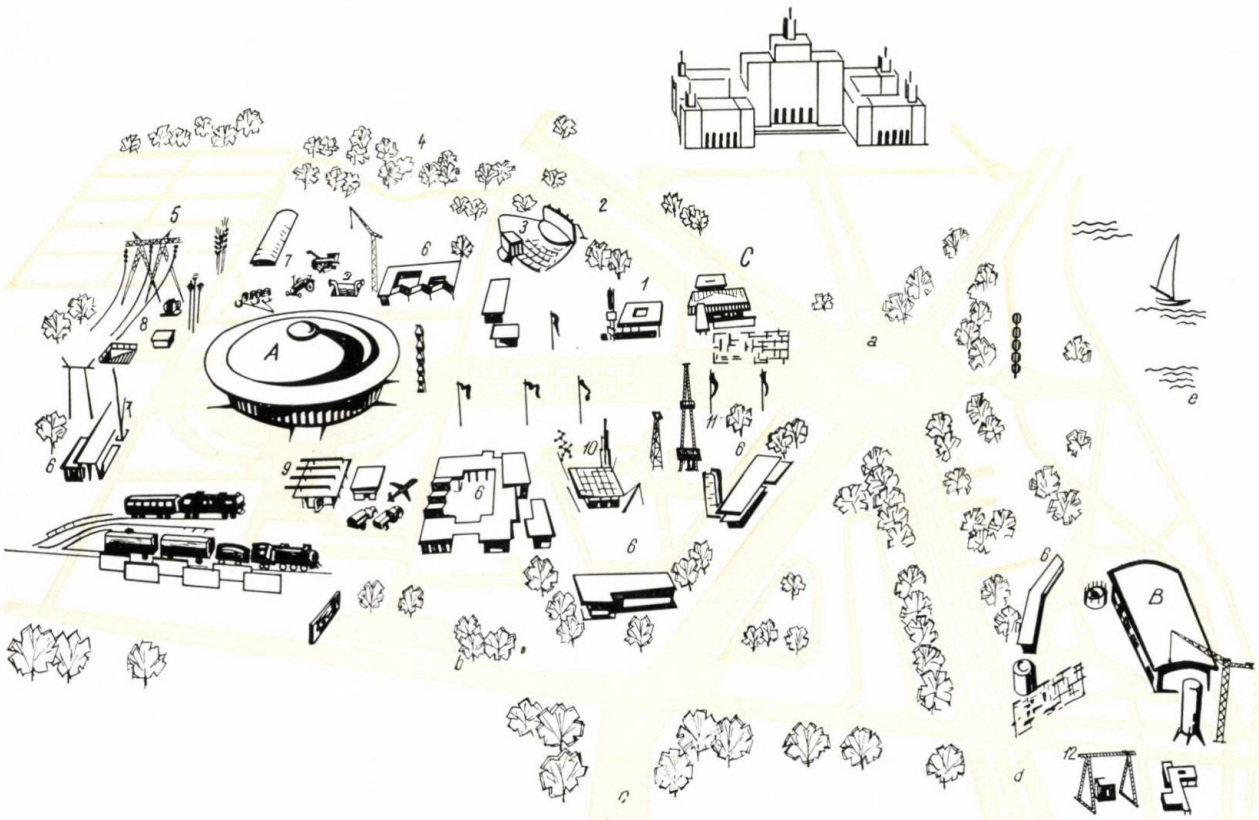
COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, acad. prof. dr. ing. **C.D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, ing. **I. Velea**, prof. dr. ing. **M. Zapan**

Fotografia de pe coperta I reprezintă instalaţia de piloţi universali pentru antidăunători de la Uzina ICECHIM.

Our frontcover presents the universal pilot plant for pesticides at the ICECHIM work.

Expoziția realizărilor economiei naționale a Republicii Populare Romîne



A. Pavilionul central (exponate din industria metalurgică, constructoare de mașini, electrotehnică și electronică, chimică, petrolieră, de mine și energie electrică, de construcții, ușoară, alimentară, forestieră și din agricultură).

B. Pavilionul construcții — sistematizare și arhitectură.

C. Pavilionul social-cultural și al artei populare:

1 — biroul de informații; 2 — parcaj auto; 3 — cinematograf și estradă pentru manifestări cultural-artistic; 4 — culturi demonstrative silvice; 5 — culturi demonstrative agricole; 6 — complexe comerciale cu produse industriale și alimentare; 7 — sectorul de mașini agricole; 8 — sectorul mine și energie electrică; 9 — sectorul transporturi și telecomunicații; 10 — pavilionul produselor din materiale plastice; 11 — șantier petrolier; 12 — sectorul elemente și procedee pentru construcții: a) Piața Scînteii; b) Bulevardul Expoziției (stația tramvaielor 9 și «E»); c) Bulevardul Mărăști; d) Șoseaua Kiselef; e) Lacul Herăstrău.

La București în ziua de 21 august 1964. a avut loc inaugurarea expoziției realizărilor economiei naționale a Republicii Populare Romîne, organizată cu prilejul celei de-a XX-a aniversări a eliberării patriei noastre Expoziția ilustrează sugestiv avîntul economiei românești și înfăptuirile oamenilor muncii în cele două decenii de la eliberare.

Așezată într-un parc de 100 ha, expoziția cuprinde un ansamblu arhitectonic tehnic și edilitar de mari proporții. Întreg ansamblul este dominat de pavilionul principal, o construcție impunătoare care cucerește din primul moment.

Marele inel de la parter prezintă exponatele ramurilor de bază ale industriei grele. O bună parte din «inelul» de la parter al expoziției cuprinde realizări din industria chimică.

Comparativ cu anul 1951, investițiile în industria chimică au fost în 1963 de 18,1 ori mai mari, Romînia dispunînd astăzi de cele mai moderne ramuri ale industriei chimice: îngrășăminte, fire și fibre sintetice, detergenți, medicamente de sinteză etc.

În anii 1955—1963 au intrat în funcțiune 38 de întreprinderi și 56 secții noi, industria chimică realizînd astăzi peste 5 500 produse industriale. Toate acestea au determinat ca industria chimică să ocupe locul al doilea, după industria construcțiilor de mașini.

Nenumăratele produse expuse prezintă realizările industriei noastre chimice în anii regimului de democrație populară, de la Combinatul chimic Victoria, Fabrica de antibiotice — Iași, Fabrica de tananți vegetali — Argeșul, noile unități de la Combinatul chimic — Borzești, Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești, Uzina de fibre sintetice — Săvinești etc.

De un interes deosebit sînt machetele și mostrele care arată succesele din domeniul petrolului. Realizările obținute arată că se tinde spre atingerea indicelui de seamă stabilit de planul de șase ani, acela al creșterii cu cel puțin 40% a valorii produselor obținute din fiecare tonă de țiței. Sînt expuse mostre de benzină cu cifre octanice superioare, aditivi pentru uleiuri, diferite sortimente de petrol și motorine, parafine, bitumuri, benzen etc.

Sînt ilustrate de asemenea, realizările obținute în domeniul construcțiilor, arhitecturii și sistematizării, transporturilor, agriculturii, industriei bunurilor de larg consum, industriei forestiere etc.

Expoziția realizărilor economiei naționale a Republicii Populare Romîne oferă un bilanț al etapei de două decenii parcurse de la eliberarea patriei noastre.

Contents

*****, The installation for phosphoric acid and polyphosphate from the Valea Călugărească chemical fertilizer works. 531**

M. OLARU, T. SEGĂRCEANU and A. MOSCOVICI,

The purification of technical indium for obtaining pure indium for semiconductors. 535

M. KLANG and S. MARINESCU ,

Some aspects concerning the conversion of ricinoleic acid to sebacic acid 542

E. PALTIN and E. TEODORU,

The synthesis of pentaerythrite and its uses 546

V. E. SAHINI,

Concerning the stability of condensed aromatic hydrocarbons. III. The polarographic recording of the interaction between the electron systems σ and π... 551

M. ZAPAN, M. CONSTANTINESCU, Z. COȘOCARU, V. ANDREESCU and G. TITIRICĂ

A method for the continuous determination of water softening by means of ion exchangers. 553

ST. MIHÁLKA,

The problem of sensitivity in the spectral analysis of ores and its development as a statistical method. 557

V. BĂRCĂNESCU, E. POTAMIAN and S CĂLUGĂREANU,

The complexometric-chromatographic analysis of ferrites. 561

AL. GH. IONESCU and A. ANGHELESCU

The analysis of polyethylenpolyamines by gas chromatography. 565

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE
C. WANYOREK,

Heat resistant and refractory steels 567

I. GRIGORESCU and GH. TOBĂ,

The determination of hydrocyanic acid in industrial atmosphere. 572

BRIEF REPORTS

V. FLOREA, E. AITEANU, M. MEDIANU and I. BUCUR,

Contributions to the physical and chemical control methodology of spyramycine 575

A. SPITZER, A. SCHWEIGER and V. POPOVICI,

The volumetric determination of the phosphate ion using as indicator chromatable acid blue. 576

C. RUSSU and M. MADGEARU,

Contributions to the determination of vitamins in syrups. 576

CHRONICLE 577
ECONOMIC NEWS 579
DOCUMENTATION 581
REVIEWS 589

M. Olaru, T. Segărceanu and A. Moscovici: **The purification of technical indium for obtaining pure indium for semiconductors.**

The possibility of obtaining pure indium from indigenous technical indium has been studied. To obtain pure indium for semiconductors starting from technical indium with at least 90–93% indium, the following operations are required: decadmiation, electrolysis with soluble anodes, electrolysis with amalgam. Under the optimum conditions established for these three principal operations it was possible to obtain an indium with a conventional titre of about 99,999% indium.

Rev. Chim. 15, 9 p. 535
D.C. 546.682–1 : 669.872 : 621.315.592

M. Klang and S. Marinescu: **Some aspects concerning the conversion of ricinoleic acid to sebacic acid.**

This article discusses the problem of increasing the conversion of ricinoleic acid to sebacic acid. After some theoretical considerations leading to the conclusion that this design may be achieved by variation of some technological parameters such as reaction time, alkalinity excess etc., the authors emphasizes the superiority of the continuous technological process as compared to the discontinuous one, mainly by compensating an important quantity of alcohols with an excess of overheated steam. The contact time as well as the catalyst amount also affect the improvement of ricinoleic acid.

The experiments have been carried out in the research laboratory of the SIN factory where the sebacic acid is produced on industrial scale.

Rev. Chim. 15, 9 p. 542
D.C. 547.475.1 : 547.461.8

E. Paltin and E. Teodoru: **The synthesis of pentaerythrite and its uses.**

Pentaerythrite ranges with the polyalcohol whose preparation is based on petrochemical raw materials. A study of the synthesis of pentaerythrite and the factors affecting the working phases is presented. Purification is a problem of particular concern in view of the utilization fields. Brief information is given upon the researches concerning the use of pentaerythrite for obtaining synthetic siccative oils, modified alkyd resins, plasticizers and surfactants.

Rev. Chim. 15, 9 p. 546
D.C. 547.427.3 : 661.725.81

V. E. Sahini: **Concerning the stability of condensed aromatic hydrocarbons. III. The polarographic recording of the interaction between the electron systems σ ane π.**

In view of the linear dependence between the potential of the first polarographic half-wave and the electron affinity of condensed aromatic hydrocarbons the above-mentioned potential is shown to vary linearly with the delocalization energy. The linear relations obtained differ among the hydrocarbons with different cycle types only in the origin ordinate having however the same angular coefficient.

Rev. Chim. 15, 9, p. 551
D.C. 547.65/68 : 545.33

M. Zapan, M. Constantinescu Z. Coşocaru, V. Andreescu and G. Titirică: **A method for the continuous determination of water softening by means of ion exchangers.**

The difference of potential, which appears during the ion exchange, may be measured by introducing graphite electrodes into the ionite mass, in a ionic column, the electrodes being further away connected with sensible millivoltmeters. No source of electric current is being used and the effect of the ion exchange process is measured directly and accurately expressed in mV.

By calibrating the millivoltmeter it is possible to follow step by step the ionic exchange, the saturation of the succesive layers of the ionic mass until complete exhaustion of the ionic column. It is also possible to check the maximum efficiency limit of the ion exchange by establishing the most adequate flowing speed of raw water as well as the effect of several interventions such as stirring, temperature changes etc.

The process being reproductible the calibration of millivoltmeters makes it possible to determine directly the softening degree of raw water initially and along the column; no more samples for the chemical analysis are therefore required.

The technique suggested is original and directly applicable to the columns with ion exchangers for water softening and other similar processes.

Rev. Chim. 15, 9 p. 553
D.C.543.32 : 661.183.12

V. Bărcănescu, E. Potamian and S. Călugăreanu: **The complexometric-chromatographic analysis of ferrites.**

The author describes a determination method of the elements Fe,Mn,Mg,Zn in Mn-Zn ferrites, where the determination of elements is made complexometrically with complexon III, using the black indicator eriochrome T for Mn,Mg,Zn and suplhosalicylic acid for Fe. The „immobilizations" with KCN for Zn and NaF for Mg were applied and iron was removed by extraction. The authors also present a method for the determination of Fe, Ni, Co, Zn in Ni-Zn ferrites, where after separation on a strongly basic anionite, the elements separated as chlorocompounds are determined by complexometric titration, using complexon III and a PAN indicator. The methods presented are easier, shorten the working time and the results are reproductible.

Rev. Chim. 15, 9 p. 561
D.C. 546.71.72. : 546.46.47 : 545.24 : 545.844

Al. Gh. Ionescu and A. Anghelescu: **The analysis of polyethylenpolyamines by gas chromatography.**

The analysis of mixtures containing diethylenetriamine and triethylentetramine as main components has been carried out in order to check the condensation reaction with dicyandiamide. The separation has been done on a 2-m column with Chromosorb W support and 10% Apiezon L grease as stationary phase, using hydrogen as gaseous carrier. The working temperature has been 170°C for the complete mixture and 130°C for a fraction containing only ethylendiamine and diethylenetriamine.

Rev. Chim. 15, 9 p. 565
D.C. 547.415.1/3 : 545.844 : 678.745

I. Grigorescu, and Gh. Tobă: **The determination of the hydrocyanic acid in industrial atmosphere.**

The authors worked out a method of determining the CN^- ion in the air by using the coupling reactant with pyridine-barbituric acid. The method is highly sensitive allowing also to determine very low concentrations of CN^- ions in water. The colour stability of the complex, the utilization of usual and inexpensive reactants and the short duration (30 min including the collection) are the main qualities of this method which appears more advantageous than those used as yet.

Rev. Chim. 15, 9 p. 572
D.C. 546.267 : 661.664 : 628.512 : 545.24

Содержание

***, **Установка для производства серной кислоты и триполифосфата на заводе химических удобрений в Валя Кэлугэряска** 531

М. ОЛАРУ, П. СЕГАРЧАНУ и А. МОСКОВИЧ,

Очистка технического индия для получения чистого индия в целях изготовления полупроводников ... 535

М. КЛАНГ и С. МАРИНЕСКУ,

Некоторые аспекты конверсии рицинолеиновой кислоты в себациновую кислоту 542

Е. ПАЛТИН и Е. ТЕОДОРУ,

Синтез пентаэритрита и его применения 546

В. Е. САХИНИ,

О стабильностои арматических конденсированных углеводородов. III. Полярографическое выявление взаимодействия между системами электронов σ и π..... 551

М. ЗАПАН, М. КОНСТАНТИНЕСКУ, В. КОШОКАРУ, В. АНДРЕЕСКУ и Г. ТИТИРИКА,

Метод непрерывного определения смягчения воды с помощью ионообменников 553

Ш. МИХАЛКА,

Вопрос чувствительности при спектральном анализе руды и ее повышение как статистический метод 557

В. БЭРКЭНЕСКУ, Е. ПОТАМЬЯН и С. КЭЛУГЭРЯНУ,

Комплексометрическо-хроматографический анализ ферритов..... 561

А. Г. ИОНЕСКУ и А. АНГЕЛЕСКУ,

Анализ полиэтиленполиаминов газовой хроматографией 565

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

К. ВАНИОРЕК,

Теплостойкие и жаростойкие стали 567

ОХРАНА ТРУДА

И. ГРИГОРЕСКУ и Г. ТОБА,

Определение синильной кислоты в промышленной атмосфере 572

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. ФЛОРЯ, Е. АЙТЯНУ, М. МЕДИАНУ и И. БУКУР,

О методологии физикохимического контроля спирамицина 575

А. ШПИЦЕР, А. ШВЕЙГЕР, и В. ПОПОВИЧ,

Волюметрическое определение иона фосфата, с применением в качестве индикатора красителя кислого хроматируемого синего 576

К. РУССУ и М. МАДЖАРУ,

К вопросу определения витаминов в сиропах 576

ХРОНИКА 577

ТЕХНИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 579

ДОКУМЕНТАЦИЯ 581

РЕЦЕНЗИИ 589

М. Олару, П. Сегарчану и А. Москович: **Очистка технического индия для получения чистого индия в целях изготовления полупроводников.**

Изучена возможность получения чистого индия из местного технического индия. Для получения индия высокой чистоты, необходимого для производства полупроводников, исходя из технического индия с минимальным содержанием 90—93% индия, необходимы следующие операции: декадмирование, электролиз с растворимыми анодами, электролиз с амальгамой. В установленных оптимальных условиях для всех трех основных операций был получен индий с условным титром около 99,999% индия.

Rev. Chim. **15**, 9, p. 535
Д.К. 546.682—1: 669.872: 621.315.592

М. Кланг и С. Маринеску: **Некоторые аспекты конверсии рицинолеиновой кислоты в себациновую кислоту.**

В настоящей работе рассматривается вопрос повышения конверсии рицинолеиновой кислоты в себациновую кислоту. После теоретических соображений, ведущих к заключению, что эта цель может быть достигнута изменением ряда технологических параметров, как например, продолжительность реакции, избыток щелочи, и др., показаны преимущества непрерывного технологического процесса по сравнению с периодическим, особенно, благодаря компенсации значительного количества спиртов избытком перегретого пара. На улучшение конверсии рицинолеиновой кислоты влияют продолжительность контакта, а также количество применяемого катализатора. Работы были проведены в исследовательской лаборатории фабрики СИН, где себациновая кислота выпускается в промышленном масштабе.

Rev, Chim. **15**, 9, p. 542
Д.К. 547.475 1: 547.461.8

Е. Палтин и Е. Теодору: **Синтез пентаэритрита и его применения.**

Пентаэритрит является одним из полиатомных спиртов, приготовление которых основано на нефтехимическом сырье.

Авторы проводят обобщающее исследование пентаэритрита, с проверкой всех факторов, влияющих на производственные фазы.

Одним из основных вопросов является очистка с учетом областей последующего применения.

В работе вкратце приводится ряд исследований, проведенных по использованию пентаэритрита для синтетических сиккативных масел, модифицированных алкидных смол, пластификаторов и поверхностно-активных веществ.

Rev. Chim. **15**, 9, p. 546
Д.К. 547.427.3: 661.725.81

В. Е. Сахини: **О стабильности ароматических конденсированиых углеводородов. Ш. Полярографическое выявление взаимодействия между системами электронов σ и π.**

На основании линейной зависимости потенциала половины первой полярографической ступени и сродства с электронами конденсированных ароматических углеводородов показано, что этот потенциал изменяется линейно, в зависимости от энергии делокализации. Полученные линейные уравнения различны для углеводородов огдельных типов анелирования только в начале ордонаты, причем, однако, все они отличаются одним и тем же угловым коэффициентом.

Rev. Chim. **15** 8 p. 551
К.Д. 547.65.68: 545,33

М. Запан, М. Константинеску, В. Кошокару, В. Андрееску, Г. Титирика: **Метод непрерывного определения смягчения воды с помощью ионообменников.**

Во время ионообмена образуется разность потенциалов, измерение которой может быть проведено путем введения графитных электродов в ионитную массу ионнообменной колонки, затем электроды подключаются к чувствительным милливольтметрам. При этом не применяется никакого источника электрического тока, а измеряется прямо эффект процесса ионообмена, весьма точно выражаемый в мв.

Путем градуировки милливольтметра можно наблюдать постепенно за ионообменным процессом, за насыщением слоев ионной массы до полного истощения ионнообменной колонки. Вместе с тем, можно проверить предел эффективности ионообмена путем установления наиболее подходящей скорости течения сырой воды, а также эффект ряда явлений, как например, взбалтывание, изменение температуры и др.

Поскольку процесс является воспроизводимым, путем градуировки милливольтметров можно непосредственно определять исходную степень жесткости сырой воды, а также вдоль колонки; таким образом отпадает необходимость отбора проб для химического анализа.

Предлагаемый способ является оригинальным и может быть применен в колонках с ионообменниками для смягчения воды, а также для других аналогичных процессов.

Rev. Chim. **15**, 9, p. 553
Д.К. 543.32: 661.183.12

В. Бэркэнеску, Е. Потамян и С. Кэлугэряну: **Комплексометрическо-хроматографический анализ ферритов.**

Авторы описывают метод определения элементов Fe,Mn,Mg,Zn, из ферритов Mn-Zn, комплексометрическим способом с комплексоном III, с применением индикатора эриохрома черного Т для Mn, Mg, Zn и сульфосалициловой кислоты для Fe. Применен способ «блокировки» с KCN для Zn и NaF для Mg. Железо удалялось экстракцией. Вместе с тем авторы описывают метод определения элементов Fe, Ni, Co, Zn в ферритах Ni—Zn, в котором, после разделения на сильноосновном аниоките, элементы разделенные как хлорокомплексы, определяются комплексометрическим титрованием, используя комплексон III с индикатором ПАН.

Описанные методы упрощают и сокращают продолжительность работы; разультаты являются воспроизводимыми.

Rev. Chim. **15**, 9, p. 561
Д.К. 546.71.72;546.46.47: 545.24:545.844

А. Г. Ионеску и А. Ангелеску: **Анализ полиэтиленполиаминов газовой хроматографией.**

Проведен анализ смесей, содержащих в качестве основных компонентов диэтилентриамин и триэтилентетрамин, для контроля реакции конденсации с дицианднамидом. Разделение было проведено на двухметровой колонне, с основой из Хромосорба W и 10% мази Апиезон L в качестве стационарной фазы, причем в качестве газа-носителя применялся водород. Рабочая температура равнялась 170°С для полной смеси и 130°С — для фракции, содержащей только этилендиамин и диэтилентриамин.

Rev. Chim. **15**, 9, p. 565
Д.К. 547.415.1/3: 545.844: 678.745

И. Григореску и Е. Тоба: **Определение синильной кислоты в промышленной атмосфере.**

Авторы разработали метод определения иона CN^- в атмосфере путем использования реактива сочетания с пиридином-барбитуровой кислотой. Метод является весьма чувствительным и может быть также применен для определения весьма малых концентраций иона CN^- в воде. Благодаря устойчивости окраски комплекса, применению обычных и дешевых реактивов и непродолжительности (30 минут, включительно отбор проб) метод представляет значительные преимущества перед применяемыми до настоящего времени способами.

Rev. Chim. **15**, 9, p. 572
Д.К. 546.267: 661.664 628,512: 545.24

Inhalt

***, Die Anlage für Phosphorsäure und Tripolyphosphat im Düngemittelwerk Valea Călugăreasca. 531

M. OLARU, T. SEGĂRCEANU und A. MOSCOVICI,

Die Reinigung des technischen Indiums zwecks Erzeugung von reinem Indium für Halbleiter. 535

M. KLANG und S. MARINESCU,

Einige Aspekte der Konversion der Rizinusölsäure in Sebazinsäure. 542

E. PALTIN und E. TEODORU,

Die Synthese von Pentaerytrit und dessen Anwendungsgebiete. 546

V. E. SAHINI,

Über die Stabilität von kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen. III. Der polorographische Nachweis der gegenseitigen Einwirkung der Elektronsystemen σ und π 551

M. ZAPAN, M. CONSTANTINESCU, Z. COȘOCARU, V. ANDREESCU und G. TITIRICĂ,

Eine Methode zur kontinuierlichen Wasserenthärtung mit Ionenaustauschern... 553

ST. MIHÁLKA,

Das Problem der Empfindlichkeit in der Spektralanalyse der Erze und ihre Erhöhung als statistische Methode... 557

V. BĂRCĂNESCU, E. POTAMIAN und S. CĂLUGĂREANU,

Die komplexometrisch-chromatographische Bestimmung der Ferrite. 561

AL. GH. IONESCU und A. ANGHELESCU,

Die Bestimmung der Polyäthylenpolyamine mit Hilfe der Gas-Chromatographie. 565

FÜR DEN JUNGINGENIEUR

C. WANYOREK,

Wärme- und hitzebeständige Stähle 567

ARBEITSSCHUTZ

I. GRIGORESCU und GH. TOBĂ,

Die Bestimmung der Blausäure in der industriellen Atmosphäre. 572

KURZREFERATE

V. FLOREA, E. AITEANU, M. MEDIANU und I. BUCUR,

Beiträge zur Methode der physikalisch-chemischen Fabrikationskontrolle von Spiramycin. 575

A. SPITZER, A. SCHWEIGER und V. POPOVICI,

Die volumetrische Bestimmung des Phosphations in Gegenwart von sauren chromierbarem Blau als Indikator. .. 576

C. RUSSU und M. MADGEARU,

Beiträge zur Bestimmung der Vitamine in Sirup. 576

CHRONIK 577

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 579

DOKUMENTIERUNG 581

BUCHBESPRECHUNGEN 589

M. Olaru, T. Segărceanu und A. Moscovici: **Die Reinigung des technischen Indiums zwecks Erzeugung von reinem Indium für Halbleiter.**

Es wurde die Möglichkeit der Erzeugung von reinem Indium aus technischem inländischem Indium untersucht. Die Herstellung von hochreinem Halbleiter-Indium aus technischem Indium mit einem minimalen Reinheitsgrad von 90—93% beträgt folgende Phasen: Entkadmierung, Elektrolyse mit löslichen Anoden, Amalgam-Elektrolyse. Unter Einhaltung der optimalen Bedingungen für die obenerwähnten Phasen, wurde Indium mit einem konventionellen Reinheitsgrad von 99,999% erhalten.

Rev. Chim. **15**, 9, S. 535
D.K. 546.682-1 : 669.872 : 621.315.592

M. Klang und S. Marinescu: **Einige Aspekte der Konversion von Rizinusölsäure in Sebazinsäure.**

Der Artikel befasst sich mit dem Problem der Erhöhung der Konversion von Rizinusölsäure in Sebazinsäure. Einige theoretische Betrachtungen führen zur Schlussfolgerung dass das obenerwähnte Ziel durch die Veränderung der Reaktionsdauer des Alkaliüberschusses u.s.w. erreicht werden kann. Der Verfasser unterstreicht die Vorzüge des kontinuierlichen Prozesses gegenüber dem diskontinuierlichen, insbesondere was den Ersatz einer beträchtlichen Menge von Alkoholen durch überhitzten Wasserdampfüberschuss betrifft. Die Kontaktzeit und Katalysatormenge beeinflussen ebenfalls die Verbesserung der Rizinusölsäure — Konversion. Die Forschungsarbeiten wurden im Laboratorium der Fabrik SIN durchgeführt, wo die Sebazinsäure grosstechnisch hergestellt wird.

Rev. Chim. **15**, 9 S. 542
D.K. 547.475.1 : 547.461.8

E. Paltin und E. Teodoru: **Die Synthese von Pentaerytrit und dessen Anwendungsgebiete.**

Pentaerytrit gehört zu den Polyalkoholen deren Herstellung sich auf petrochemische Rohstoffe gründet.

Die Verfasser untersuchten die Synthese des Pentraerytrits und prüften alle Faktoren die die Arbeitsphasen beeinflussen. Eine besondere Aufmerksamkeit wurde dem Reinigungsverfahren gewidmet, in Anbetracht der Anwendungsgebiete des Endproduktes.

Im Artikel werden kurz einige der Forschungsarbeiten für die Verwendung von Pentaerytrit in synthetischen Sikkativölen, modifizierten Alkydharzen, Weichmachern und oberflächenaktiven Mitteln zusammengefasst.

Rev. Chim. **15**, 9, S. 546
D.K. 547.427.3 : 661.725.81

V. E. Sahini: **Über die Stabilität der kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen III. Der polarographische Nachweis der gegenseitigen Wirkung zwischen den Elektronsystemen σ und π.**

Auf Grund des linearen Verhältnisses zwischen dem Potential der ersten polarographischen Halbstufe und der Elektronenaffinität der kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe wird bewiesen, dass das Potential linear mit der Delokalisierungsenergie variiert. Die erhaltenen linearen Verhältnisse unterscheiden sich für die Kohlenwasserstoffe mit verschiedenen Anneliérungstypen nur durch die Null-Ordinate, sie haben aber alle einen identischen Richtungsfaktor.

Rev. Chim. **15**, 9, S. 551
D.K. 547.65/68 : 545.33

M. Zapan, M. Constantinescu Z. Coșocaru, V. Andreescu und C. Titirică: **Eine Methode zur kontinuierlichen Wasserenthärtung mit Ionenaustauschern.**

Während des Ionenaustausches erscheint eine Potentialdifferenz, welche durch Einführung von Graphitelektroden in die Ionitmasse einer Ionenaustauschkolonne gemessen werden kann. Die Elektrode sind an empfindliche Milivoltmeter geschaltet. Es wird kein äusserer elektrischer Strom verwendet sondern der Ionenaustauscheffekt als solcher, mit grosser Genauigkeit in mV ausgedrückt, gemessen.

Durch die Eichung des Milivoltmeters kann man stufenweise den Ionenaustausch und die allmähliche Sättigung der verschiedenen Schichten der Ionenaustauschmasse bis zur vollständigen Erschöpfung der Kolonne verfolgen. Es ist auch möglich die maximale Wirksamkeitsgrenze des Ionenaustausches durch die Festlegung des richtigen Rohwasserdurchflusses als auch die Wirkung der Rührvorgänge, der Temperaturänderung u.s.w. zu prüfen.

Da der Vorgang reproduzierbar ist, kann man auf Grund der Millvoltmeter-Eichung direkt den Härtegrad des Rohwassers am Eingang und Innern der Kolonne bestimmen, so dass chemische Analysen nicht mehr notwendig sind.

Das vorgeschlagene Verfahren ist originell und kann in den Ionenaustausch-Kolonnen für die Wasserenthärtung und in anderen ähnlichen Prozessen Anwendung finden.

Rev. Chim. **15**, 9, S. 553
D.K. 543.32 : 661.183.12

V. Bărcănescu, E. Potamian und S. Călugăreanu: **Die komplexometrisch-chromatographische Bestimmung der Ferrite.**

Es wird eine Bestimmungsmethode für die Elemente Fe, Mn, Mg und Zn in den Mn-Zn-Ferriten beschrieben. Die Bestimmung erfolgt komplexometrisch mit Komplexon III in Gegenwart des Indikators Eriochromschwarz T für Mn, Mg und Zn, von Salicylsäure für Fe. Es wurde das „Blockierungsverfahren" mit KCN für Zn und NaF für Mg verwendet. Das Eisen wurde durch Extraktion entfernt. Es wird ebenfalls eine Methode zur Bestimmung von Fe, Ni, Co in Ni-Zn-Ferriten dargelegt. Nach vorangehender Trennung auf einem stark basischen Anionit werden die Chlorkomplexe der genannten Elemente durch komplexometrische Titrierung mit Komplexon III in Gegenwart von PAN als Indikator, bestimmt.

Die beschriebenen Methoden vereinfachen und verkürzen den Analysengang bei gleichzeitiger Erhaltung von reproduzierbaren Ergebnissen.

Rev. Chim. **15**, 9, S. 561
D.K. 546.71.72 : 546.46.47 : 545.24 : 545.844

Al. Gh. Ionescu und A. Anghelescu: **Die Bestimmung der Polyäthylenpolyamine mit Hilfe der Gas-Chromatographie.**

Es wurden die Diäthylentriamin und Triäthylentetramin — als Hauptkomponenten enthaltende Gemische bestimmt — zwecks Kontrolle der Kondensierungsreaktion mit Dicyandiamid. Die Trennung erfolgte in einer 2 Meter — Kolonne mit Chromosorb W als Träger und Apiezon L-Schmieröl als stationäre Phase. Als Trägergas wurde Wasserstoff verwendet. Die Arbeitstemperatur betrug 170°C für ein kompletes Gemisch und 130°C für die Äthylendiamin und Diäthylentriamin enthaltende Fraktion.

Rev. Chim. **15**, 9, S. 565
D.K. 547.415.1/3 : 545.844 : 678.745

I. Grigorescu und Gh. Tobă: **Die Bestimmung der Blausäure in der industriellen Atmosphäre.**

Im Artikel wird eine Methode zur Bestimmung des Ions CN^- in der industriellen Luft mittels des Kupplungsreagenzes mit Pyridin-Barbitursäure dargelegt. Die Methode ist äusserst empfindlich und kann auch zur Bestimmung von sehr kleinen Konzentrationen von CN^- im Wasser dienen. Die Stabilität des farbigen Komplexes, sowie die Verwendung von üblichen Reagenzien und die kurze Dauer der Bestimmung (30 Minuten einschliesslich der Probenahme) lassen die Methode vorteilhafter gegenüber den bisher angewandten erscheinen.

Rev. Chim. **15**, 9, S. 572
D.K. 546.267 : 661.664 : 628.512 : 545.24

Sommaire

***, L'installation d'acide phosphorique et de tripolyphosphate de l'Usine d'engrais chimiques de Valea Călugărească 531

M. OLARU, T. SEGĂRCEANU et A. MOSCOVICI,
La purification de l'indium technique en vue de l'obtention de l'indium pur pour sémiconducteurs 535

M. KLANG et S. MARINESCU,
Certains aspects de la conversion de l'acide ricinoléique en acide sébacique 542

E. PALTIN et E. TEODORU,
La synthèse de la pentaérytrite et ses utilisations 546

V. E. SAHINI.
La stabilité des hydrocarbures aromatiques condensées. III. L'évidence polarographique de l'interaction entre les systèmes d'électrons σ et π 551

M. ZAPAN, M. CONSTANTINESCU, Z. COȘOCARU, V. ANDREESCU et G. TITIRICĂ,
Une méthode pour la détermination continuelle de la dédurisation de l'eau par des échangeurs d'ions 553

ST. MIHÁLKA,
Le problème de la sensibilité dans l'analyse spectrale des minerais et son développement comme méthode statistique 557

V. BĂRCĂNESCU, E. POTAMIAN et S. CĂLUGĂREANU,
L'analyse complexométrique-chromatographique des ferrites 561

AL. GH. IONESCU et A. ANGHELESCU,
L'analyse des polyéthylènepolyamines par chromatographie à gaz 565

LE GUIDE DU JEUNE INGENIEUR
C. WANYOREK,
Aciers résistants à la chaleur et réfractaires 567

PROTECTION DU TRAVAIL
I. GRIGORESCU et GH. TOBĂ,
La détermination de l'acide cyanhydrique dans l'atmosphère industrielle 572

BRÈVES COMMUNICATIONS
V. FLOREA, E. AITEANU, M. MEDIANU et I. BUCUR,
Contributions à la méthodologie de contrôle physico-chimique de la spyramicine 575

A. SPITZER, A. SCHWEIGER et V. POPOVICI,
Le dosage volumétrique de l'ion phosphate, en utilisant comme indicateur le bleu acide chromatable 576

C. RUSSU et M. MADGEARU,
Contributions au dosage des vitamines dans les sirops 576

CHRONIQUE 577
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 579
DOCUMENTATION 581
RECENSIONS 589

Întreprinderea CHIMIMPORT București deține la serviciul STUDII din str. Academiei nr. 4, o prospectotecă pentru produse chimice. Specialiștii din afara întreprinderii CHIMIMPORT-București, pot consulta prospectele în fiecare sîmbătă, între orele 12—14.
În acest scop, ei vor trebui să prezinte o delegație scrisă din partea întreprinderii sau instituției din care provin

NEWS

The following pages, printed especially for readers abroad, carry news on the progress of Rumania's chemical industry.
The editors

The phosphoric acid and sodium tripolyphosphate plant from the Chemical Fertilizer Work at Valea Călugărească

An installation for the production of phosphoric acid and sodium tripolyphosphate has been commissioned within the framework of the Chemical Fertilizer Work at Valea Călugărească.

This installation with an annual production capacity of 10,000 tons of phosphoric acid from which sodium tripolyphosphate is being produced at a capacity of 10,000 tons yearly has been built according to the indications of the firm "Union Chimique Belge" from Brussels.

The construction of the factory has been started in December 1962 and the assembling of the equipment took place in 1963. Most of the equipment has been produced by the machine-building industry of the RPR and the remainder, imported.

The factory comprises two sections: the phosphoric acid section and the sodium tripolyphosphate section.

The phosphoric acid is obtained from apatite and sulphuric acid. The resulting acid is filtered, desulphated and defluorinated. Sodium tripolyphosphate is obtained from phosphoric acid and sodium carbonate. The resulting sodium tripolyphosphate solutions are filtered and concentrated, after which the finished product is obtained by atomization and calcination.

Sodium tripolyphosphate is used as a raw material in the high quality detergent industry which is in full swing of development in the RPR as well as for water demineralization in boilers.

The technological process is directed by telecontrol from a central panel and the determination of raw materials and filtration of sodium tripolyphosphate are performed automatically.

The equipment used is highly productive as ensuring a continuous production process and requiring a small number of operators.

The sulphuric acid and sodium tripolyphosphate installations from Valea Călugărească have been commissioned in March 1964. They have been visited by the Belgian Minister of Economy, Mr. Antoine Spinoy, during his recent visit to Rumania.

The fulfilment of the technical and economic indexes at the synthetic methanol plant from the Victoria Chemical Work

A methanol plant using high-purity methane gas as raw material, has been built in 1960. This plant has been designed in the RPR in cooperation with the "Lurgi" firm from the German Federal Republic. The equipment is partly supplied by the machine building industry of the RPR and partly imported.

Most of the methanol production is used for manufacturing formaldehyde as a basic raw material for plastics.

The technological process involves a catalytic pyrolisis at a pressure of 12,5 atm. and a temperature of 800—1100°C in a single room reactor. A high — quality (99%) product is finally obtained by distillating the raw methanol thus formed.

The installation is provided with highly productive equipment at a high automation level. After functioning one year the installation outpassed the main designed parameters. The specific consumptions of the main raw material and other materials have been below the designing values in 1963 as concerns methane gas, active coal, borax, industrial water, steam and electric energy.

As a result, the cost price was lower and the profitableness higher than previously expected.

The training of technical staff required by the chemical industry

The impetuous development of the Rumanian chemical industry determined a continuous increase in the number of workers, masters, technicians and engineers. Thus, for instance, the number of workers employed in the chemical industry increased by about 3,6 times since 1950. Particular attention is paid to the development on the vocational and technical education where skilled workers and technicians are trained. The schools are functioning near the enterprises of the Ministry of Oil and Chemical Industry and dispose of a strong material basis.

The principal training forms are the following;

- vocational schools for workers;
- technical schools for skilled workers;
- technical schools for technicians;
- technical schools for masters;
- higher education;
- short-term courses for training and extending the qualification of workers and technical staff;
- accomodation in the existing installations of the personnel which would work within the framework of new units.

The vocational schools whose courses last 2—3 years and where graduates of the 7-year elementary education are admitted have trained a number of 14,000 skilled workers during the 1951—1964 period. The 2-year technical schools for skilled workers founded in 1957 which are accessible to graduates of generalə-ducation secondary schools have been attented by 3,100 scholars during this period.

The technical schools for technicians which are attented by graduates of the general-education secondary schools have trained 1,758 technicians.

In 1958 were founded the first technical schools for masters in which highly trained workers, graduates of vocational schools are admitted. Such schools have trained, 1,200 masters for the chemical industry. A number of about 28,300 workers have been trained in 1951–1964 within the framework of short-term qualification and specialization courses.

Table 1

Faculty	1948–1949	1963–1964
Industrial chemistry	1 009	3 385
Technology and chemical treating of oil	—	388
Pure chemistry	1 286	1 787

Accomodation represents another way of training the chemical staff required by the new units under construction equipped with up-to-date technical means. This training method consists in sending skilled workers, masters, technicians and engineers to similar Rumanian or foreign chemical works to get accustomed with new technological processes. A number of 7,000 people were trained in this way solely in 1963.

As to the higher education, the 5-year faculties are training:

– chemical engineers, at the industrial chemistry faculties belonging to the Polytechnical Institutes from Bucharest, Iași and Timișoara and the Oil Chemization Faculty of the Bucharest Institute for Oil, Gas and Geology;

– certificated chemists at the chemical faculties of the Bucharest, Iași and Cluj Universities.

New sections corresponding to the various fields of modern chemistry have been created within the framework of all chemical faculties.

The increase in number of students in chemistry as a result of the development of chemical industry in our country is shown in table 1.

Unlike in the past, the theoretical schooling of chemical students is now based in first place on knowledge relating to physics, physical chemistry, closely connected with a thorough mathematical grounding and serious information concerning the basic chemical processes and techniques and then on knowledge pertaining to descriptive inorganic and organic chemistry.

The future specialists are also thoroughly studying economics, production management, economic designing calculus, labour protection. The practical training of students is performed in chemical plants as an integrant part of the educational process. The universities are accesible to a large number of industrial workers who may attend evening or correspondance courses without leaving production activities.

The national scientific session for chemistry

May 28–31, 1964

The national scientific session for chemistry which took place in Iași from 28 to 31 May 1964 has been organized by the Academy of the RPR in cooperation with the Ministry of Education, the Ministry of Oil and Chemical Industry, the Light Industry Ministry, the Food Industry Ministry, the Ministry of Metallurgy, the Ministry of Health and Social Maintenance and the Higher Agricultural Council with a wide participation of the scientists and research workers from the centres and research institutes of the RPR Academy, the teaching staff of the higher educational system, the leading staff of the above ministries, the engineers and chemists from the departamental institutes (Icechim Bucharest, Petrochim Ploiești, Chimigaz Mediaș, ICCF Bucharest and Cluj, ICSMCF Bucharest etc.), the big chemical works (Borzești, Onești, Făgăraș) and other units of our chemical industry. The session was also attended by some foreign scientists who were guests of our country at the time (prof. B. Trzebiatowska from Poland, prof. Shuikin, prof. V. E. Kucerov, lecturer I. Andreev from the USSR, prof. B. Sundhem from the USA). They also presented some interesting lectures and scientific reports.

On the occasion of the national scientific session for chemistry held in Iași, 5 lectures and 443 scientific reports were presented within the framework of eight specific sections: physical chemistry, inorganic chemistry, analytical chemistry, organic chemistry, pure and applied biochemistry, macromolecular chemistry, synthetic drugs and antibiotics, chemical technology.

Animated and fruitful discussions took place in relation to the reports presented, an outstanding feature being the remarkable contribution of young specialists to both reports and discussions.

The lectures and scientific reports concerned some present – day chemical problems considered from the theoretical viewpoint and the possible applications of the scientific research on industrial scale. The reports covered a wide range of items including the chemical structure, colloids, behaviour and structure of some complex combinations investigated by infrared absorption spectra, X – rays, chromatography, oscillographic polarography, new analytical methods; problems connected with hydrocarbon and natural product chemistry, reaction mechanisms; problems relating to the chemistry of organic polymers, polymethane rubbers, ion exchangers, tanning substances, synthesis drugs and antibiotics, biochemical products; chemical processing of oil and methane gas. Most reports were presented at a high scientific level.

Two exhibitions were opened during the session. The first was organized by the Oil and Chemical Industry Ministry and concerned the achievements and developmental prospects of our chemical industry and the other by the Scientific Documentation Centre of the same Ministry.

The British firm UNICAM – Cambridge presented through its delegate P.B. Happe a stall with prospectuses and a conference concerning the spectrophotometres produced by this firm.

The manifold discussions held, the personal contacts between participants from every part of the country, the outstanding interest they displayed for the works of the national scientific session held in Iași largely contributed to the succes of this genuine feast of Rumanian chemistry which became an enthousiastic expression of the firm will of the participants to contribute with all their might to the socialist industrializatino of the country.

This impressive manifestation of Rumanian chemistry emphasized the progress accomplished by the chemical research activities in the RPR as well as the high scientific level at which the research problems are tackled and solved.

НОВОСТИ

Для наших зарубежных читателей ниже приводятся сведения об успехах достигнутых нашей химической промышленностью.
Редакция

Установка для производства фосфорной кислоты и триполифосфата натрия на заводе химических удобрений в Валя Кэлугэряска

На заводе химических удобрений в Валя Кэлугэряска вступила в строй установка для выпуска фосфорной кислоты и триполифосфата натрия. Производственная мощность установки — 10 000 тонн фосфорной кислоты, из которой производится триполифосфат натрия, с производственной мощностью в 10 000 тонн/год. Эта установка сооружена по указаниям Брюссельской фирмы «Юнион шимик белж».

Сооружение фабрики было начато в декабре 1962 г., а монтаж оборудования был проведен в 1963 г. Значительная часть установок была изготовлена отечественной машиностроительной промышленностью, а остальная часть — импортирована.

Завод состоит из двух цехов: цех фосфорной кислоты и цех триполифосфата натрия.

Фосфорную кислоту получают из апатита и серной кислоты. Получаемая кислота фильтруется, обессеривается и из нее удаляют фтор. Триполифосфат натрия получают из фосфорной кислоты и карбоната натрия. Получаемые растворы триполифосфата натрия фильтруются и концентрируются, после чего посредством атомизации и кальцинирования получается конечный продукт.

Триполифосфат натрия применяется в качестве сырья в производстве высококачественных моющих веществ, широко развивающемся в настоящее время в РНР, а также для деминерализации воды в котлах.

Технологические процессы осуществляются с помощью дистанционного управления центрального управляющего пульта; дозировка сырья и триполифосфата натрия осуществляется автоматически.

Применяемое оборудование отличается высокой производительностью, обеспечивая непрерывный производственный процесс, причем установка обслуживается небольшим числом рабочих.

Установки вступили в строй в марте 1964 г. При посещении нашей страны г-н Антуан Спинуа — бельгийский министр экономики осмотрел установку для выпуска триполифосфата натрия и серной кислоты в Валя Кэлугэряска.

Достижение технико-экономических показателей на установке синтетического метанола на химическом комбинате Виктория

В 1960 г. была сооружена установка для выпуска метанола. В качестве сырья применяется газ метан высокой чистоты. Проект фабрики был создан в РНР в сотрудничестве с фирмой Лурджи (ФРГ), причем часть оборудования была изготовлена в РНР отечественной машиностроительной промышленностью, а остальная часть приобретена из импорта.

Наибольшая часть выпускаемого метанола используется для производства формальдегида, являющегося основным сырьем для пластмасс.

Технологический процесс включает цикл каталитического пиролиза под давлением 12,5 ат при температуре 800—1 100°С в однокамерном реакторе, причем в конечном итоге, путем дистилляции таким образом получаемого сырого метанола выпускается высококачественный продукт (99%).

Установка оснащена высокопроизводительным оборудованием, характеризующимся высокой степенью автоматизации. После работы в течение 1 года, установка превысила основные запроектированные параметры.

В 1963 г. удельные расходы основных видов сырья и материалов были ниже запроектированного уровня по газу метану, активному углю, буре, промышленной воде, пару и электроэнергии.

Благодаря этим результатам была снижена себестоимость продукции и увеличена рентабельность по сравнению с исходными проектными данными.

Подготовка кадров для химической промышленности

Рост химической продукции в Румынской Народной Республике повлек за собой неуклонное повышение количества рабочих мастеров, техников и инженеров. Так, например, начиная с 1950 г., и по настоящее время количество рабочих в секторе химической промышленности увеличилось примерно в 6 раз. Для их подготовки особое внимание уделяется развитию профессионального и технического образования, в рамках которого осуществляется подготовка квалифицированных работников и техников. Соответствующие школы принадлежат предприятиям Министерства нефтяной и химической промышленности и оснащены широкой материальной базой.

Основными формами подготовки кадров являются:

— профессиональное образование для рабочих,

— технические школы для квалифицированных рабочих,

— технические школы для технического персонала,

— технические школы для мастеров,

— высшее образование,

— кратковременные курсы для квалификации и повышения квалификации рабочих и технического персонала,

— освоение существующих установок персоналом, который будет в дальнейшем работать на вновь создаваемых предприятиях.

Двух-трехгодичные профессиональные школы, в которые допускаются выпускники начального семилетнего образования, подготовили за период 1951—1964 гг. 14 000 квалифицированных рабочих.

Двухгодичные технические школы для квалифицированных рабочих, учрежденные в 1957 г. охватывают выпускников средних общеобразовательных школ. За данный период эти школы выпустили 3 100 учеников.

Трехгодичные технические школы для технического персонала охватывают выпускников средних общеобразовательных школ. До настоящего времени в них было подготовлено 1758 техников.

Начиная с 1958 г. были учреждены технические школы для мастеров, охватившие высококвалифицированных рабочих, выпускников профессиональных школ. Эти школы подготовили для химической промышленности около 1 200 мастеров.

На кратковременных курсах по квалификации и специализации, за период 1951—1964 гг. было подготовлено около 28 300 рабочих.

Другой формой подготовки кадров химической промышленности для вновь сооружаемых предприятий, где проводятся новейшие технологические процессы, является усвоение. Эти формы состоят в направлении квалифицированных рабочих, мастеров, техников и инженеров, которые впоследствии будут работать на новых установках, на отечественные и зарубежные заводы аналогичного профиля, для усвоения новых технологических процессов. Только в одном 1963 году, этим способом было подготовлено 7 000 работников.

Таблица № 1

Факультеты	1948—1949	1963—1964
Индустриальная химия	1 009	3 388
Технология и химизация нефти	—	385
Общая химия	1 286	1 787

В рамках высшего образования, после пятилетней учебы, подготовляются:

— инженеры-химики на факультетах индустриальной химии политехнических институтов в Бухаресте, Яссах и Тимишоаре, а также на факультете химизации нефти Бухарестского института нефти, газа и геологии;

— дипломированные химики на химических факультетах Бухарестского, Ясского и Клужского университетов.

На всех химических факультетах были созданы новые секции по различным специальностям современной химической техники.

Численный рост студентов-химиков, неразрывно связанный с развитием химической промышленности в нашей стране, показан в таблице № 1.

В отличие от прошлого, теоретическая подготовка студентов химиков основывается в первую очередь на знаниях в области физики, физической химии, будучи тесно связанной с основательной математической подготовкой, основными химическими процессами и способами, а также основываясь на знаниях в области неорганической и органической химии.

Будущие специалисты углубляют свои знания также в области экономики, организации производства, экономического расчета при проектировании, а также по вопросам охраны труда. Практическая подготовка студентов проводится на химических заводах, как неотъемлемая часть процесса образования. Высшее образование доступно также для значительного числа передовиков производства, без отрыва от работы, в виде высшего вечернего или заочного образования, благодаря чему создается еще более тесная связь между образованием и производством.

Республиканская научная сессия по химии

28—31 мая 1964 г., Яссы

Состоявшаяся в Яссах между 28—31 мая 1964 г. республиканская научная сессия по химии, была организована Академией РНР в сотрудничестве с Министерством образования, Министерством химической и нефтяной промышленности, Министерством легкой промышленности, Министерством пищевой промышленности, Министерством металлургии, Министерством здравоохранения и социального обеспечения и Высшим Советом сельского хозяйства при широком участии ученых и научных исследователей из центров и исследовательских институтов Академии РНР, педагогических работников из высших учебных заведений, руководящих кадров вышеупомянутых министерств, инженеров и химиков из департаментальных институтов (ИЧЕХИМ-Бухарест, ПЕТРОХИМ-Плоешты, ХИМИГАЗ-Медиаш, ИЧЧФ-Бухарест и Клуж, ИЧСМЧФ-Бухарест и др.), крупных химических комбинатов (Борзешть, Онешть, Фэгэраш) и других единиц нашей химической промышленности. На сессии принял также участие ряд зарубежных ученых, гостивших в соответствующий период у нас в стране: проф. Б. Тржебьятовска — Польша, проф. Шуйкин, проф. В. Е. Кучеров, доцент И. Андреев — СССР, проф. Б. Сандгем — США, представивших весьма интересные доклады и научные сообщения.

В ходе работ Ясской республиканской научной сессии было представлено 5 докладов и 443 научных сообщений в восьми секциях по специальностям: физическая химия, неорганическая химия, аналитическая химия, органическая химия, чистая и прикладная биохимия, макромолекулярная химия, синтетические лекарственные средства и антибиотики и химическая технология.

В связи с представленными сообщениями, большое число присутствующих приняли участие в оживленных дискуссиях, причем было отмечено многочисленное участие молодых научных работников, как в отношении представленных сообщений, так и в дискуссиях.

Научные доклады и сообщения коснулись современных вопросов химии, как с теоретической точки зрения, так и в отношении возможностей применения научного исследования в промышленном масштабе. Были представлены сообщения, в которых рассматриваются вопросы химической структуры, коллоиды, поведение ряда комплексных соединений, а также их структура, с применением для этой цели инфракрасных абсорбционных спектров, рентгеновских лучей, хроматографии, осциллографической полярографии; новейшие аналитические методы; вопросы, связанные с химией углеводородов, природных продуктов, механизмы реакций; вопросы связанные с химией органических полимеров, полиуретановой резины, ионообменные вещества, дубители, синтетические лекарственные средства и антибиотики, биохимические процессы; вопросы химизации нефти и метана. Большинство сообщений были изложены на высоком научном уровне.

Во время сессии были открыты две выставки: одна — Министерства нефтяной и химической промышленности, на которой были освещены достижения и перспективы развития нашей химической промышленности и другая — Центра научной документации Министерства нефтяной и химической промышленности.

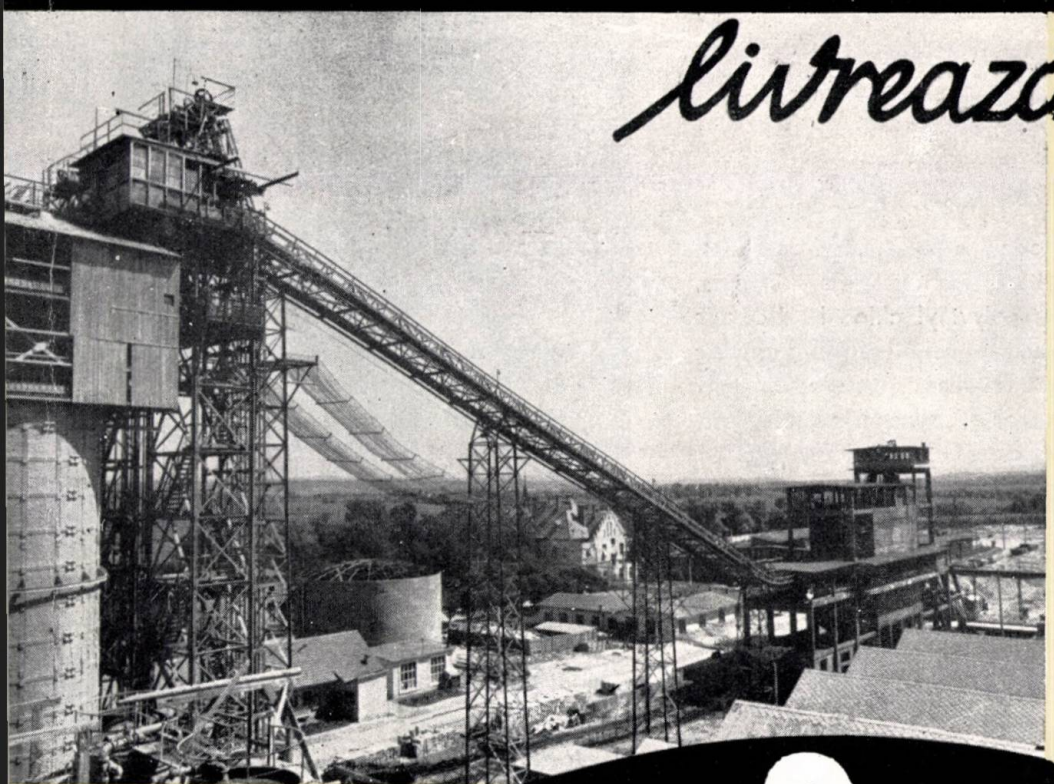
Вместе с тем, П. Б. Хэпп, делегат английской фирмы УНИКАМ, Кэмбридж устроил стенд, на котором были представлены рекламные материалы этой фирмы, а также прочел лекцию в связи с выпускаемыми этим предприятием спектрофотометрами.

Имевшие место дискуссии, личный контакт между участвующими со всех концов страны, существенный интерес, проявленный ими к работам республиканской научной сессии по химии в Яссах, успешно содействовали созданию праздничной атмосферы для румынских химиков, воодушевленно трудящихся для претворения в жизнь обширной программы социалистической индустриализации страны.

Это крупное событие в жизни румынской химии раскрыло полноценные достижения в области химических исследований, проводимых в нашей стране и отметило высокий научный уровень, на котором ставятся и разрешаются исследовательские задачи.

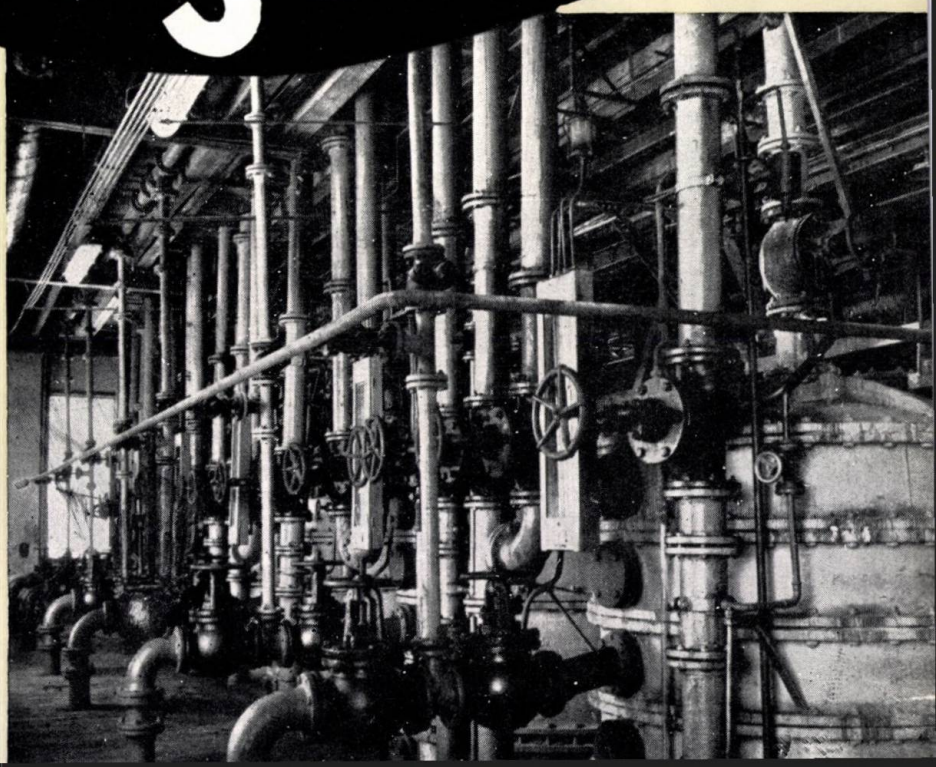
UZINELE DE PRODUSE SODICE
OCNA MUREȘ

livrează



Silicat de sodiu lichid tip C
Silicat solid 1/2
Silicat solid 1/2
Clorură de calciu
Sodă cristalizată
Silicagel
Sodil

UPSOM



Sodă caustică 96–98% NaOH
Sodă calcinată 98–99% Na_2CO_3
Bicarbonat industrial
Bicarbonat farmaceutic
Bicarbonat de sodiu alimentar
Silicat de sodiu lichid 38/40
Silicat de sodiu lichid 58/60

CHIMIMPORT—BUCUREȘTI
STATE ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE
Bd. Republicii no. 10—Telex- 215. P.O- Box 525
Telephone no. 16.05.36
Telegraphic address: Chimimport — Bucharest

Sole exporters in Rumania for:

INORGANIC CHEMICAL PRODUCTS

cloro-sodium products, calcium carbide, sodium biochromate, carbon—black etc.

ORGANIC CHEMICAL PRODUCTS

formic acid, oxalic acid, aromatic hydrocarbons, phenol, intermediates for dyestuffs, solvents, organic dyestuffs, polyvinyl chloride, lacquers and paints, bleached reed pulp, synthetic rubber, reclaimed rubber, petroloeum jelly and white oils, castor oil, synthetic detergents, chlorinated insecticides, essential oils etc.

PHARMACEUTICAL SUBSTANCES AND MEDICINES
CHEMICAL REAGENTS
COSMETICALS AND PARFUMERY

CHIMIMPORT

Bucharest

Instalația de acid fosforic și tripolifosfat de sodiu de la Uzina de îngrășăminte chimice — Valea Călugărească

LEFORDITVA
J. 2031h/64

Instalația de fabricare a acidului fosforic și tripolifosfatului de sodiu construită în anul 1963 la Uzinele de îngrășăminte chimice — Valea Călugărească poate produce 10 000 t P_2O_5/an ca acid fosforic de extracție, cu o concentrație de 28% P_2O_5, respectiv 38,6% H_3PO_4 și 10 000 t/an tripolifosfat de sodiu tehnic. Circa 6 500 t P_2O_5 (acid fosforic) sînt consumate la fabricarea tripolifosfatului de sodiu, iar restul de 3 500 t se utilizează la fabricarea fosfaților în instalația de fosfați existentă în uzină (fosfat disodic, fosfat trisodic, hexametafosfat de sodiu).

Instalația cuprinde utilaje moderne, înzestrate cu înaltă tehnicitate, care permit urmărirea, reglarea și controlul centralizat al fabricației. Transportul materiilor prime solide și al produsului finit, tripolifosfatul de sodiu, se realizează cu ajutorul instalațiilor de transport pneumatic.

Conducerea procesului tehnologic se realizează de la două tablouri de comandă, unul pentru hala de reacție a instalației, iar altul pentru hala de uscare și calcinare.

Tablourile centralizatoare de comandă cuprind sistemele de pornire-oprire a întregii instalații, sistemul de urmărire optic al mersului normal al tuturor fazelor de fabricație și reglarea de la distanță a parametrilor tehnologici principali.

Elementele de automatizare cuprind principalele faze de fabricație, începînd cu dozarea materiilor prime pentru fabricarea acidului fosforic și pînă la instalația de însăcuire a tripolifosfatului de sodiu.

Dozarea materiilor prime, respectiv a acidului fosforic și a apatitei, în cuva de atac se efectuează într-o instalație complet automatizată, care reglează debitele reactanților, funcție de cantitățile de apatită introduse în reactor și de concentrația acidului sulfuric. De asemenea, temperatura în cuva de atac, care reprezintă parametrul cel mai important, se reglează în mod automat prin introducerea unei cantități variabile de aer rece.

Sistemele de automatizare temporizate cu programatori sînt utilizate la filtrarea soluțiilor de ortofosfați în filtrele cu kieselgur, precum și la aparatele de transport pneumatic.

În instalația de uscare-calcinare, reglarea temperaturilor și a debitelor de aer cald se face de asemenea automat.

Prin intermediul indicatorilor de nivel cu transmisie la distanță s-a putut realiza automatizarea alimentării cu sodă calcinată a tuturor buncărelor din cadrul secției.

Materialele folosite la confecționarea utilajelor au fost oțelurile speciale, predominînd oțelurile tip V2A și V4A, precum și oțelurile obișnuite, care au fost protejate cu tablă de plumb.

Conductele tehnologice sînt în mare majoritate confecționate din cauciuc armat, flanșele metalice de îmbinare fiind de asemenea izolate cu un strat superficial de cauciuc.

O caracteristică a construcției halei de uscare-calcinare o constituie faptul că pentru realizarea unei clădiri înalte de 42 m s-a utilizat un schelet metalic prefabricat, de susținere a planșeelor și pereților exteriori, aceștia din urmă fiind confecționați din beton, cărămidă și sticlă. Pentru protejarea planșeelor și a fundațiilor utilajelor s-au luat măsuri speciale de izolare, întrebuințîndu-se poliizobutilenă și gresie antiacidă.

Proiectul inițial completat cuprinde și o serie de modificări, mai importante fiind utilizarea unui alt sistem de absorbție a gazelor de fluor din cuva de atac și a unui sistem de absorbție cu jeturi Venturi, și reutilizarea unei însemnate părți din apa tehnologică prin recirculare.

Deșeurile care rezultă din fabricație sînt recuperate în întregime, astfel fosfoghipsul rezultat la filtrarea acidului fosforic constituie materia primă pentru fabricarea sulfatului de sodiu. Tot aici se utilizează și turtele rezultate de la desulfatare.

Fluosilicatul de sodiu rezultat la filtrarea acidului fosforic defluorurat constituie un produs care după spălare și uscare are aceleași caracteristici ca și fluosilicatul de sodiu obținut din gazele de fluor rezultate în instalațiile de superfosfat.

Procesul tehnologic de obținere a acidului fosforic de extracție (28% P_2O_5) cuprinde:

a) **Atacul apatitei cu acid sulfuric**

La obținerea acidului fosforic se folosesc ca materii prime apatita de Kola și acidul sulfuric. Reacția globală după care are loc formarea acidului fosforic este:

$$Ca_3[F(PO_4)]_3 + 5H_2SO_4 \rightarrow 5CaSO_4 + 3H_3PO_4 + HF.$$

Dezagregarea rocii fosfatice se face în proces continuu într-un singur reactor. Dimensiunile și capacitatea reactorului sînt astfel calculate încît să asigure o funcționare continuă la debite de alimentare-evacuare (filtrare) riguros stabilite.

În procesul dezagregării au loc simultan și alte reacții de descompunere a unor minerale care intră în compoziția apatitei. De exemplu, silicea reacționează cu HF dînd SiF_4:

$$SiO_2 + HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O.$$

O parte din SiF_4 se evacuează în stare gazoasă, iar restul se transformă în acid fluosilicic:

$$SiF_4 + 2HF \rightarrow H_2SiF_6$$

și care rămîne în soluție.

Se descompun, de asemenea, și alte impurități. Ca urmare, din materia primă, în afară de fosfor, trec parțial în soluție fier, aluminiu, sodiu, potasiu, fluor și o cantitate mică de silice. Precipitatul separat de soluție și care conține sulfat de calciu și o parte din mineralele care nu s-au descompus se numește fosfoghips.

Prin amestecarea acidului sulfuric cu apatită se formează pulpa. Pentru a asigura mobilitatea pulpei, ușurînd astfel amestecarea și transportul ei, raportul dintre faza lichidă și cea solidă (L: S) trebuie menținut în jurul valorii de 3:1.

În acest scop, acidul sulfuric se amestecă (diluează) cu o soluție de acid fosforic obținută la spălarea turtei fosforice. Amestecarea acizilor se face în mod continuu într-un amestecător tubular în care acizii au admisii tangențiale, creîndu-se în felul acesta curenți turbionari, care asigură de fapt amestecarea celor doi acizi.

Proporţiile în care se amestecă cei doi acizi sînt reglate în funcţie de menţinerea în limita valorilor optime a parametrilor: raport L: S, temperatură şi nivel în reactor.

Adaosul de acid fosforic mai are avantajul facilitării atacului rocii fosfatice cu acid sulfuric:

$$Ca_3(PO_4)_2 + {}_nH_3PO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2 + {}_{(n-4)}H_3PO_4;$$

$$3Ca(H_2PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3\ CaSO_4 + 6H_3PO_4.$$

Aceste reacţii decurg concomitent în cadrul reactorului în care se obţine pulpa fosforică.

Soluţia de acid fosforic obţinută conţine o cantitate oarecare de fosfat de calciu dizolvat, cantitate care depinde de temperatura şi concentraţia acidului. Pentru obţinerea fosfoghipsului sub formă de precipitat omogen cu cristale mari, care pot fi uşor filtrate şi separate de acidul fosforic prin spălare cu cantităţi mici de apă, se cere un anumit regim de extracţie. Nerespectarea acestui regim duce la formarea unui precipitat cu cristale mici, care se filtrează greu şi care necesită pentru spălare cantităţi mari de apă. Principalii parametri care se urmăresc în faza de atac sînt:

- consistenţa (raport S: L) ;
- temperatura;
- concentraţia acidului sulfuric;
- nivelul în reactor;
- conţinutul în exces al acidului sulfuric (g/l).

Între toţi aceşti parametri există o legătură funcţională strînsă. Nerespectarea valorii unuia dintre ei duce la dereglarea procesului tehnologic.

Realizarea practică a procesului tehnologic permite un control riguros, o urmărire şi reglare centralizatoare a tuturor parametrilor.

Prin construcţia şi echiparea lui, reactorul asigură timpul de şedere optim a reactanţilor în reactor, o amestecare intimă a reactanţilor evitînd formarea de zone locale de suprasaturaţie şi încălziri excesive, care ar duce la greutăţi mari în faza de filtrare.

Materiile prime introduse în reactor sînt dozate în cantităţi precise cu ajutorul unor instalaţii automate de cîntărire.

De asemenea este urmărită variaţia în timp a concentraţiei acidului sulfuric, făcîndu-se corecţiile necesare tot în mod automat.

b) **Filtrarea pulpei fosforice**

Separarea acidului fosforic de sulfatul de calciu format se realizează în proces continuu într-un filtru cu cuve rotativ, care lucrează sub vid. Filtrul utilizat prezintă nete avantaje faţă de vechile filtre « nuce » discontinue.

În cadrul procesului de filtrare se separă cinci categorii de acizi de diferite concentraţii, lucru posibil prin compartimentarea supapei centrale a filtrului şi punerea în mod separat a fiecărui compartiment sub vid.

În timpul rotirii filtrului, o cupă trece succesiv prin următoarele zone: încărcarea cu pulpă fosforică, sectorul acidului de 28% P_2O_5 tulbure, sectorul acidului de 28% P_2O_5 limpede, sectorul acidului mediu de 18% P_2O_5, unde se face prima spălare a turtei de fosfoghips cu acid de concentraţie mai mică de 5—6% P_2O_5, obţinut în al patrulea sector al filtrului. În sectorul patru al filtrului turta este spălată cu acid de concentraţie 2,5% P_2O_5, obţinut în cel de-al cincilea sector al filtrului.

În sectorul cinci al filtrului, turta se spală cu apă caldă (50—60 C), obţinîndu-se acidul de concentraţie 2,5% P_2O_5. Urmează sectorul de descărcare a cupei, unde cupa se răstoarnă datorită formei speciale a drumului pe care-l urmează. În momentul răsturnării, cupa este pusă în legătură cu atmosfera, făcînd posibilă desprinderea turtei de pe pînza cupei, stropindu-se în acelaşi timp cu un curent puternic de apă de jos în sus, care asigură o spălare perfectă a pînzei.

În urma spălărilor care se efectuează, conţinutul de P_2O_5 solubil în turtă ajunge la maximum 0,5%.

Acidul mediu, obţinut împreună cu cel concentrat tulbure, se utilizează ca acizi de recirculare, iar cel de concentraţie slabă şi foarte slabă se foloseşte la spălarea turtei de fosfoghips.

Vidul necesar filtrării (600 mm col. Hg) este asigurat de o pompă cu inel de lichid.

Viteza de rotire a filtrului este reglabilă. Ungerea tuturor organelor filtrului aflate în mişcare se face în mod continuu de către o pompă de ungere, cu mers automat. Materialul de construcţie a filtrului este oţel inoxidabil V4A, iar pînza filtrului este din fire sintetice.

c) **Purificarea acidului fosforic brut**

Acidul fosforic limpede de concentraţie 28% P_2O_5, obţinut în al doilea sector al filtrului rotativ, constituie de fapt producţia de acid fosforic a instalaţiei şi care se utilizează mai departe la obţinerea tripolifosfatului de sodiu. El conţine însă anumite impurităţi, care fie că îngreuiază procesul de filtrare în urma neutralizării acidului fosforic cu carbonat de sodiu, fie că se vor găsi în tripolifosfatul de sodiu ca impurităţi nedorite (Na_2SO_4).

Acidul fosforic conţine 25—30 g/l acid sulfuric liber şi fluor sub formă de acid hexafluosilicic aproximativ 8 g/l.

Diminuarea excesului de acid sulfuric se face cu ajutorul apatitei, iar a fluorului cu ajutorul carbonatului de sodiu. Desulfatarea are loc într-o cuvă specială cu funcţionare continuă. Alimentarea cu apatită a cuvei este asigurată de o bandă extractoare cu viteză variabilă. Precipitatul obţinut este separat de acid cu ajutorul unui filtru tambur cu descărcare cu cabluri. În principiu filtrul constă dintr-un tambur acoperit cu pînză şi care se roteşte într-un rezervor umplut cu suspensia care trebuie filtrată. Agitatorul, oscilînd lent înainte şi înapoi sub tambur, menţine solidele în suspensie.

Suprafaţa tamburului este împărţită în compartimente, care sînt legate prin conducte la o supapă centrală, care permite punerea sub vid a fiecărui compartiment separat. O plasă de sîrmă separă pînza de tambur, spaţiul astfel creat permiţînd acidului şi apelor de spălare să se scurgă din toate părţile compartimentului în conducta de aspiraţie.

Tamburul rotindu-se, fiecare compartiment trece prin acelaşi ciclu de operaţii — filtrare, deshidratare şi descărcarea turtei.

Acidul fosforic desulfatat este trecut la faza următoare de purificare, « defluorurare ».

Defluorurarea se face într-o cuvă specială cu ajutorul carbonatului de sodiu dozat prin intermediul unui dozator elicoidal cu viteză variabilă. Separarea fluosilicatului format se face tot cu ajutorul unui filtru tambur identic cu cel amintit. Fluosilicatul obţinut este apoi valorificat ca produs secundar. Acidul fosforic purificat este depozitat apoi în rezervorul de stocaj, de unde este distribuit fie la fabricarea tripolifosfatului de sodiu, fie la secţia de obţinere a sărurilor cristalizate de fosfor.

Obţinerea tripolifosfatului de sodiu ($Na_5P_3O_{10}$)

Tripolifosfatul de sodiu face parte din grupa sărurilor fosfatice denumite fosfaţi deshidrataţi sau condensaţi, avînd formula comună ($Na_{n+2}P_nO_{3n+1}$).

Fabricarea acestor săruri a luat o considerabilă dezvoltare, mai ales după ce s-au remarcat proprietăţile lor de dedurizare a apei, ca urmare a formării unor complecşi solubili cu ioni alcalino-pămîntoşi.

Se pare că tripolifosfatul de sodiu a luat în ultimul timp cea mai mare dezvoltare, fiind deci reprezentantul cel mai important al acestei clase de săruri.

Metodele de obţinere a tripolifosfatului sînt diverse, pornind de la materii prime diferite şi care se deosebesc între ele prin tehnologia care este adoptată în faza de calcinare-condensare, respectiv regimul termic.

Pentru obţinerea tripolifosfatului de sodiu, la Uzina de îngrăşăminte chimice — Valea Călugărească se pleacă de la acidul fosforic de extracţie de 28% P_2O_5, care se neutralizează cu carbonat de sodiu, cînd se obţin soluţii de ortofosfaţi mono- şi disodici.

Asigurarea menţinerii acestui parametru în cadrul valorii prescrise, care este de cea mai mare importanţă în procesul de fabricare, se face prin urmărirea continuă şi automată a variaţiei pH-ului soluţiei în timpul neutralizării.

Procesul de obţinere a tripolifosfatului de sodiu constă din mai multe faze:

a) În prima fază acidul ortofosforic este neutralizat cu sodă calcinată conform reacţiei:

$$3H_3PO_4 + 2{,}5\ Na_2CO_3 + nH_2O \rightarrow 2Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 + {}_{(n+2{,}5)}H_2O + 2{,}5\ CO_2$$

Pentru o mai uşoară conducere a procesului şi pentru asigurarea precipitării aproape complete a impurităţilor din soluţii (în special Fe şi Al), prin mărirea *p*H-ului soluţiei, neutralizarea decurge în trei trepte.

În prima treaptă, neutralizarea este condusă pînă la obţinerea fosfatului monosodic, prin adaos de sodă.

În cea de-a doua treaptă neutralizarea este extinsă pînă la formarea fosfatului disodic tot prin adaos de sodă.

A treia treaptă a fazei de neutralizare cuprinde corectarea amestecului şi aducerea lui la un raport optim între fosfatul monosodic şi disodic, prin adaos de acid fosforic.

Deci, din cantitatea totală de acid fosforic care se neutralizează, o parte (şi cea mai mare) este trecută în primul reactor, iar cealaltă în cel de-al treilea reactor.

Neutralizarea decurge în proces continuu, circulaţia soluţiei dintr-un reactor în altul făcîndu-se prin preaplinuri.

În timpul neutralizării, în cele trei reactoare au loc următoarele reacţii parţiale:

$$5H_3PO_4 + 2{,}5\ Na_2CO_3 \rightarrow 5Na\ H_2PO_4 + 2{,}5\ CO_2 + 2{,}5H_2O \quad (I)$$

$$5Na\ H_2PO_4 + 2{,}5\ Na_2CO_3 \rightarrow 5Na_2HPO_4 + 2{,}5\ CO_2 + 2{,}5H_2O \quad (II)$$

$$5Na_2HPO_4 + H_3PO_4 \rightarrow 2NaH_2PO_4 + 4Na_2HPO_4 \quad (III)$$

$$6H_3PO_4 + 5Na_2CO_3 \rightarrow 2NaH_2PO_4 + 4Na_2HPO_4 + 5CO_2 + 5H_2O.$$

b) În a doua fază a procesului, din soluţie se separă impurităţile care s-au precipitat (compuşi de Fe, Al, Ca, F etc.), cu ajutorul unui filtru-tambur cu descărcare cu cabluri, similar cu cel descris în faza de desulfatare a acidului fosforic.

c) A treia fază a procesului — concentrarea prin evaporare a soluţiei fosfosodice limpezite — se face într-o baterie de concentrare compusă din:

— un evaporator sub vid;
— un preîncălzitor;
— două corpuri de concentrare propriu-zisă.

Evaporatoarele folosite sînt evaporatoare tubulare tip schimbătoare de căldură, în care agentul de încălzire este aburul de 3,5 atm.

În timpul concentrării o bună parte a apei din soluţie se elimină sub formă de vapori, soluţia concentrîndu-se.

Totodată mai au loc anumite precipitări — depuneri prin modificarea solubilităţii anumitor substanţe aflate iniţial sub formă solubilă în soluţia de ortofosfaţi — în timpul evaporării şi este deci nevoie de o limpezire suplimentară a soluţiei. Aceasta se asigură cu ajutorul unor filtre de tip special, care lucrează sub presiune.

Instalaţia de limpezire a soluţiei lucrează complet automat. Ca strat filtrant se foloseşte kieselgur depus pe nişte site speciale din V4A. Filtrele au o mare capacitate de filtrare şi o mare eficacitate. Soluţia clară obţinută în urma operaţiei de limpezire este trecută la a patra fază a procesului tehnologic.

d) Faza a patra a procesului tehnologic o constituie uscarea prin pulverizare a soluţiei şi deshidratarea moleculară a ortofosfaţilor obţinuţi. Se presupune că această fază se desfăşoară cu formarea amestecului de pirofosfat neutru şi metafosfat de sodiu. Însă, conform datelor mai recente, la deshidratare se formează un amestec omogen al sării neutre şi acide de pirofosfat de sodiu:

$$4Na_2HPO_4 + 2\ NaH_2PO_4 \rightarrow 2\ Na_4P_2O_7 + Na_2H_2P_2O_7 + H_2O.$$

În faza finală a procesului aceste săruri reacţionează între ele cu formarea tripolifosfatului de sodiu:

$$2Na_4P_2O_7 + Na_2H_2P_2O_7 \rightarrow 2\ Na_5P_3O_{10} + H_2O.$$

Întrucît în ultima fază a obţinerii tripolifosfatului de sodiu reacţia se desfăşoară în fază solidă, un factor foarte important este starea fizică a amestecului de ortofosfaţi în momentul deshidratării. În consecinţă, se impune o uscare rapidă, instantanee a soluţiei, în scopul obţinerii unui reziduu solid, compus din particule care după compoziţia lor să se apropie de starea de uniformitate moleculară. Aceasta se realizează practic prin pulverizarea soluţiei sub presiune într-un atomizor încălzit cu gaze calde, rezultate prin arderea gazului metan.

Amestecul solid obţinut este trecut la cea de-a cincea fază a procesului tehnologic — condensarea în fază solidă —, care se realizează într-un turbocalcinator încălzit, de asemenea, cu gaze calde.

În faza de condensare, un rol important îl au regimul termic al turbocalcinatorului şi timpul de şedere a materialului în turbocalcinator, întrucît de aceşti doi factori depinde calitatea tripolifosfatului obţinut, respectiv cantitatea de formă (II) în tripolifosfat. A fost stabilită prin radiografie existenţa a două forme cristaline ale tripolifosfatului de sodiu: $Na_5P_3O_{10}$ (I) şi $Na_5P_3O_{10}$ (II).

Controlul şi reglarea acestor parametri se fac în mod automat şi de la distanţă.

Cele două forme cristaline de tripolifosfat corespund una pentru temperaturi înalte, forma (I), şi una pentru temperaturi joase, forma (II), iar tranziţia între aceste faze este aşa de variabilă încît este dificilă obţinerea oricărei forme la temperatura camerei în stare pură. Aceste două forme pot fi distinse numai prin studiul cristalelor cu ajutorul razelor X, deoarece soluţia lor apoasă este identică. Raportul dintre forma (I) şi (II) la tripolifosfat este de importanţă comercială, deoarece forma (I) cauzează cementarea tripolifosfatului la dizolvarea sa în apă, provocînd aglomerări care se dizolvă greu.

Pentru favorizarea formării formei (II) de tripolifosfat temperatura în faza de calcinare se menţine în jurul valorii de 415°C, adăugîndu-se totodată în soluţia de ortofosfaţi o cantitate mică de azotat de amoniu (aproximativ 1%), care pe lîngă faptul că oxidează substanţele organice din ortofosfaţi are şi un rol de catalizator.

Menţinerea temperaturii în jurul valorii prescrise se face prin injectarea unui curent de abur în gazele de încălzire.

Este, de asemenea, reglabilă viteza de rotire a caruselului turbocalcinatorului, putîndu-se astfel influenţa timpul de şedere a materialului în turbocalcinator.

Tripolifosfatul obţinut este trimis spre instalaţia de însăcuire, în mod pneumatic, cu ajutorul unor ringole pneumatice şi conteinere.

★

Tripolifosfatul de sodiu are o importanţă crescîndă datorită faptului că întruneşte toate avantajele celorlalţi fosfaţi şi aproape nici unul dintre dezavantajele lor. Substanţa este cristalină şi nelipicioasă, are o acţiune de reţinere ca a hexametafosfatului şi este un defloculant tot aşa de bun ca şi pirofosfatul. Capacitatea lui tampon şi $pH = 9{,}8$ sînt avantajoase. Principalele utilizări ale tripolifosfatului se bazează pe proprietatea de a forma complecşi solubili cu cationii grei şi alcalino-pămîntoşi. Sub acest aspect el este un agent «sechestrant», şi în cazul dedurizării apei, de exemplu, cationii generatori de duritate sînt mascaţi cantitativ sub formă solubilă, realizîndu-se o duritate reziduală practic nulă, fără a provoca depuneri. Acest fapt prezintă o importanţă deosebită, de exemplu, pentru industria textilă, unde spălarea fibrelor după diferite tratamente poate provoca depuneri de filme pe fibre (săruri ale acizilor graşi cu cationii alcalino-pămîntoşi grei) îngreuindu-le şi influenţînd nefavorabil proprietăţile elastice şi cele de colorare.

În cazul adaosului de tripolifosfat de sodiu la spălarea fibrelor, cationii de duritate fiind complecsaţi solubil, depunerile nu mai au loc, ridicîndu-se calităţile de elasticitate şi asigurîndu-se fidelitatea culorilor.

Fosfaţii de sodiu deshidrataţi sînt întrebuinţaţi pentru flotarea minereurilor şi la alte procedee de prelucrare a lor, la topirea sulfului în autoclave, pentru dedurizarea apei pentru cazane şi alte instalaţii, pentru fabricarea cauciucului sintetic, în industria alimentară şi de pielărie. Se întrebuinţează de asemenea ca agent activ de dispersie a vopselelor, precum şi a suspensiei caolinei, magneziei, carbonatului de calciu şi altele, cît şi drept catalizator în procesele de sinteză organică, la rafinarea produselor petroliere şi pentru multe alte scopuri.

Tripolifosfatul de sodiu se foloseşte în prezent, o dată cu substanţele organice tensioactive, ca unul dintre cei mai importanţi componenţi activi la fabricarea detergenţilor sintetici. De asemenea, în articolele de toaletă, ca: săpunuri, creme de ras, paste de dinţi, săruri de baie, el este utilizat în adaos de 5—40%. Folosit la curăţarea suprafeţelor metalice, el previne depunerea precipitatelor, care ar putea deranja operaţiile ulterioare. De asemenea, mai poate fi folosit la separarea pămînturilor rare, decontaminarea suprafeţelor radioactive şi a apelor din centralele atomoelectrice. În doze de 2—3% se foloseşte ca adaos în sărurile de topire, lapte şi produse lactate, contribuind la ameliorarea prospeţimii.

Faţă de hexametafosfat prezintă avantajul unei stabilităţi mai mari în soluţie.

Controlul fabricației la secția de tripolifosfat de sodiu

Acest control se face de către laboratorul secției, care este dotat cu aparatură modernă, care permite executarea la timp a analizelor pe fazele de fabricație. De remarcat este faptul că în locul metodelor de analize gravimetrice se folosesc metodele titrimetrice și colorimetrice de analiză, care se efectuează într-un timp mai scurt și sînt foarte exacte. Așa, de exemplu, P_2O_5 din turtele de la filtre, din acidul fosforic brut, desulfatat și defluorurat și din produsul finit se determină prin două metode:

— metoda colorimetrică și metoda titrimetrică care durează incomparabil mai puțin decît metoda gravimetrică clasică de analiză cu mixtură magneziană.

Principiul metodei de analiză colorimetrică este:

— reactivul molibdat de vanadiu formează cu soluțiile de ortofosfat acidul vanado-molibdo-fosforic, de culoare galbenă portocalie, care se pretează foarte bine la dozarea colorimetrică. Măsurarea conținutului în P_2O_5 nu se face vizual, ci cu ajutorul spectrofotometrului « Bekman » model B, la lungimea de undă $\lambda = 420$ mμ. Manipularea acestui aparat este foarte simplă, și rezultatele sînt exacte.

Metoda titrimetrică de analiză, care este o metodă rapidă de determinare a P_2O_5, constă în simpla titrare cu hidroxid de sodiu de la virajul metiloranjului (pH = 4,2) la virajul fenolftaleinei (pH = 8,7). Determinarea este exactă, întrucît aprecierea nu se face vizual, ci cu pH-metrul.

În laborator, P_2O_5 se mai determină și gravimetric, prin metoda Wilson-Perren, care durează maximum două ore, obținîndu-se rezultate foarte exacte.

În locul metodei gravimetrice de analiză, pentru determinarea acidului sulfuric din acidul fosforic brut și desulfatat se folosește metoda turbidimetrică de analiză, care se realizează cu ajutorul aparatului « Cromatrom » și cu care se obțin rezultatele informative, dar rapide: în acest fel se poate interveni la timp în reglarea instalației, spre bunul mers al producției.

În produsul finit, acidul fosforic și tripolifosfatul de sodiu, conținutul în SO_4^{2-} se determină prin metoda gravimetrică, care este mai exactă.

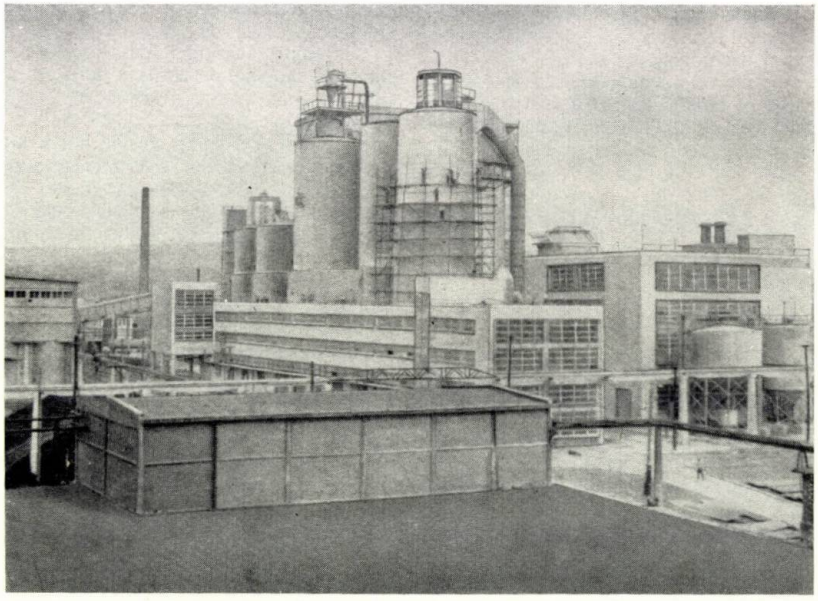
Determinarea umidității la turtele de la filtre se realizează cu ajutorul aparatului « Ultra X », o balanță prevăzută cu un bec infraroșu, a cărui intensitate se poate regla, funcție de substanța a cărei umiditate se determină.

Conținutul de apă se citește direct în procente pe cadranul balanței.

Analiza completă a produsului finit se face o dată la 24 de ore și constă în determinarea pH-lui, R.S., $Na_5P_3O_{10}$, $Na_4P_2O_7$, P_2O_5, Fe^{3+}, impurităților și SO_4^{2-}.

Tripolifosfatul de sodiu se folosește ca materie primă la fabricarea detergenților cu conținut de fier, care trebuie să fie de maximum 0,005 mg%. Determinarea exactă a conținutului în Fe^{3+} se face tot cu ajutorul spectrofotometrului «Bekman» model B, la lungimea de undă $\lambda = 600$ mμ. prin metoda cu cupferonă. Aceasta formează cu ionii de Fe^{3+} un complex stabil. Complexul feric prezintă un maxim de absorbție la lungimea de undă $\lambda = 600$ mμ Dezavantajul acestei metode este acela că complexul se formează în timp, și numai după 24 de ore proba poate fi colorimetrată, însă precizia mare a determinării indică folosirea ei.

Determinarea substanței active (conținutul în tripolifosfat de sodiu) se efectuează prin metoda Rasistrick. Principiul acestei metode constă în precipitarea selectivă a $Na_5P_3O_{10}$ și $Na_4P_2O_7$ în condiții strict determinate, precipitatul mixt fiind apoi uscat, cîntărit și conținutul în zinc determinat cu precizie prin precipitarea cu oximă. Cunoscînd aceste valori, se poate calcula conținutul în tripolifosfat și pirofosfat de sodiu.



Instalația de acid fosforic și tripolifosfat de sodiu de la Uzina de îngrășăminte chimice — Valea Călugărească.

Margareta Olaru, T. Segărceanu şi Ana Moscovici

PURIFICAREA INDIULUI TEHNIC IN VEDEREA OBŢINERII INDIULUI PUR PENTRU SEMICONDUCTOARE

Introducerea pe scară din ce în ce mai largă a semiconductoarelor în cele mai diferite domenii ale economiei naţionale, ca: cibernetica, electronica, radiotehnica etc., solicită noi materiale de puritate mereu crescîndă, de aceea obţinerea metalelor pure şi ultrapure a devenit o preocupare ştiinţifică de prim ordin, căreia în mai toate ţările cu industrie dezvoltată i se acordă o deosebită importanţă.

Tabela 1

ANALIZA SPECTROGRAFICĂ A INDIULUI B_3 UTILIZAT ÎN TEHNICA SEMICONDUCTOARELOR, %

In	Cd	Pb	Sn	Cu	Al	Bi	Fe	Mn	Ni
99,999	1.10^{-4}	2.10^{-4}	3.10^{-4}	4.10^{-4}	3.10^{-4}	1.10^{-4}	5.10^{-5}	1.10^{-4}	4.10^{-5}

Indiul, unul dintre elementele foarte puţin răspîndite în natură, are aplicaţii multiple în tehnica semiconductoarelor, atît ca element de dotare, cît, mai ales, sub formă de compuşi intermetalici de tipul $A_{III}B_V$ etc.

Puritatea convenţională a indiului utilizat în tehnica semiconductoarelor [1] este arătată în tabela 1şi reprezintă 99,999% In cu tendinţe de avansare a acestei purităţi spre 99,9999% In şi chiar mai mult.

Din indicaţiile apărute pînă în prezent în literatura de specialitate, pentru purificarea indiului se utilizează un complex de metode chimice şi fizice [2, 3, 4], printre care se menţionează electroliza cu anozi solubili în mediu apos, electroliza amalgamului, zonarea indiului prealabil purificat (99,95%) sau a compuşilor săi ($InCl_3$), distilarea în vid, extracţia cu solvenţi organici etc.

Materia primă a fost constituită din indiu tehnic obţinut din subprodusele metalurgiei zincului. Acesta conţine numeroase impurităţi, ca plumb, cadmiu, staniu, cupru, taliu etc., de ordinul zecimilor de procent sau chiar procente (tabela 2).

Tabela 2

ANALIZA CHIMICĂ A INDIULUI TEHNIC, %

Cd	Pb	Sn	Cu	Zn
0,13–6,20	0,3–16,6	0,18–9,47	0,3–0,58	0,4–0,7

Dintre numeroasele metode de purificare, citate de literatura de specialitate, s-au ales metodele cele mai adecvate, în funcţie de natura metalului de bază, de natura şi cantitatea impurităţii respective.

Schema tehnologică experimentată de ICECHIM, în scopul obţinerii unui indiu purificat care să corespundă tehnicii semiconductoarelor, cuprinde o serie de operaţii fizice, chimice şi electrochimice şi este prezentată în figura 1.

Decadmierea indiului prin volatilizare

Purificarea indiului tehnic de cadmiu prin metoda volatilizării selective este posibilă datorită punctelor de fierbere foarte îndepărtate ale celor două metale şi prin urmare tensiunii de vapori foarte diferite la aceeaşi temperatură (tabela 3).

Executînd o distilare la o temperatură superioară punctului de fierbere al cadmiului, acesta poate fi îndepărtat practic total din indiul tehnic, celelalte impurităţi (Tl, Pb, Sn, Cu) rămîn în indiu, ele avînd puncte de fierbere mult superioare şi deci tensiuni de vapori foarte mici în aceste condiţii de lucru. Ţinînd seamă de tensiunile de vapori ale indiului [5] (tabela 3), rezultă că teoretic pierderile de indiu prin volatilizare vor fi cu totul neînsemnate la temperaturi de aproximativ 950°C.

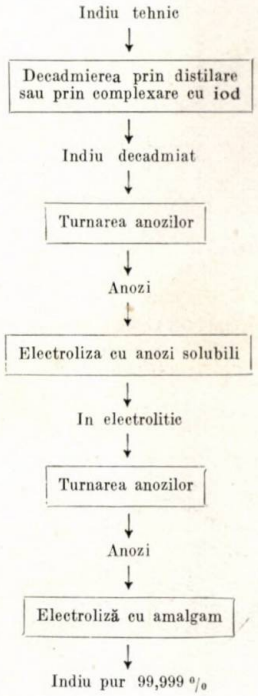


Fig. 1. Schema tehnologică de purificare a indiului tehnic.

Tabela 3

TEMPERATURILE DE FIERBERE (°C) ŞI TENSIUNILE DE VAPORI (mm col. Hg) ALE PRINCIPALELOR IMPURITĂŢI DIN INDIUL TEHNIC

Parametri	In	Cd	Tl	Pb	Sn	Cu
Temperatură de fierbere, °C	~2 000	767	1 460	1 525	2 270	2 320
Tensiune de vapori la 927°C	$1{,}34 \cdot 10^{-2}$	—	4,51	$4{,}47 \cdot 10^{-1}$	$1{,}95 \cdot 10^{-5}$	$8{,}15 \cdot 10^{-6}$
Tensiune de vapori la 1 027°C	$7{,}86 \cdot 10^{-2}$	—	16,2	1,87	$1{,}90 \cdot 10^{-4}$	$1{,}06 \cdot 10^{-4}$

Încercările de decadmiere prin volatilizare s-au executat într-un cuptor electric prevăzut cu un sistem de captare a produselor volatile confecţionat din sticlă Jena. Temperatura s-a menţinut constantă la 950°C, durata două ore, iar atmosfera cuptorului neutră (curent de azot).

În încercările de decadmiere a indiului tehnic prin distilare s-a urmărit, în primul rînd, gradul de decadmiere, funcţie de conţinutul iniţial în cadmiu şi repartizarea indiului şi a celorlalte elemente în produsele distilării. Temperatura de distilare în condiţiile noastre de lucru (atmosferă inertă, presiune atmosferică) a fost stabilită prin cîteva încercări orientative, din care a rezultat că la conţinuturi relativ mici de cadmiu (~2% Cd) pentru îndepărtarea cadmiului fără pierderi de indiu este necesar ca temperatura de lucru să depăşească cu 150°C punctul de fierbere al cadmiului.

Rezultatele obţinute în încercările de decadmiere sînt prezentate în tabelele 4 şi 5.

Din analiza rezultatelor prezentate în tabela 4 şi figura 2, în condiţii constante de lucru (950°C şi durata de menţinere la această temperatură două ore), reiese că conţinutul de cadmiu în indiu distilat este funcţie de conţinutul iniţial în cadmiu al materiei prime. O distilare satisfăcătoare a cadmiului în condiţiile arătate se obţine numai la conţinuturi de ~2% Cd în indiul brut. Alegerea duratei optime de distilare la temperatura de lucru este funcţie de conţinutul iniţial în cadmiu şi creşte proporţional cu acesta, aşa cum rezultă din încercările *6—7* din tabela 4.

Tabela 4

DECADMIEREA INDIULUI TEHNIC PRIN DISTILARE

Nr. crt.	Conţinutul iniţial Cd, %	Durata, h	Temperatura, °C	Conţinutul final Cd, %	
1	6,20	2	950	1,4*	*p***
2	3,90	2	950	0,79	p—10^{-1}
3	2,67	2	950	0,21	10^{-1}
4	2,00	2	950	0.06	10^{-1}—10^{-2}
5	0,50	2	950	0,03	10^{-2}
6	6,20	4	950	0,02	10^{-2}
7	3,90	4	950	0,0064	10^{-2}—10^{-3}

*Analiza chimică.
**Analiza spectrografică (p = %).

În tabela 5 este arătată comportarea principalelor impurităţi (Pb, Sn, Cu) în afară de cadmiu. Aşa cum s-a amintit, aceste elemente rămîn integral în indiul distilat. Aceasta rezultă atît din analiza chimică a produselor distilării (indiu distilat şi praf volatil, tabelele 5 şi 6), cît şi din scăderea în greutate a

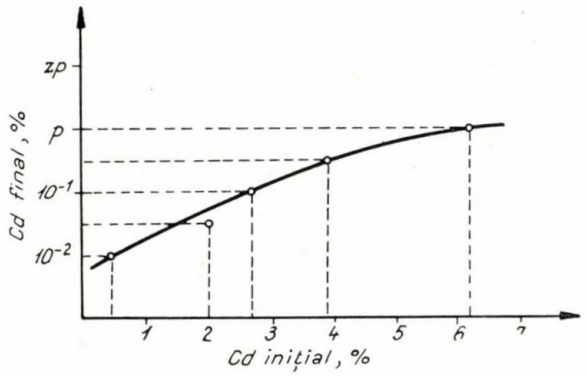


Fig. 2. Decadmierea indiului prin distilare: timp = 2 h; t = 950°C.

indiului supus distilării, care în general este egală cu cantitatea de cadmiu îndepărtată.

Gradul de trecere a cadmiului în volatile, calculat după analiza chimică a indiului tehnic, a indiului decadmiat şi a prafurilor volatile cadmioase rezultate, reprezintă 98—100%, iar pierderile tehnologice sînt foarte mici, indiul fiind prezent numai sub formă de urme în praful volatil. Aşa cum se vede din tabela 6, analiza prafului volatil arată că acesta este un praf de cadmiu parţial oxidat, care conţine numai urme de indiu, staniu, plumb şi cupru.

Decadmierea indiului prin complexare cu iod

Îndepărtarea cadmiului prin complexare se bazează pe obţinerea unor combinaţii ale acestuia cu iodul, combinaţii foarte stabile în comparaţie cu combinaţiile corespunzătoare ale indiului.

Tabela 5

COMPORTAREA PRINCIPALELOR IMPURITĂŢI DE INDIU (Cd, Pb, Sn, Cu) LA DISTILARE

		Compoziţia indiului, %				Greutatea probei, g		Scăderea în greutate, g	Cadmiu, g		Cadmiu volatilizat, g
		Cd	Pb	Sn	Cu	iniţial	final		iniţial	final	
I	iniţial	3,90	1,10	2,19	0,58	940	910	30	36,6	7,2	29,4
	final	0,79	1,25	2,57	0,73						
II	iniţial	2,67	0,90	3,62	0,36	1 000	974	26	26,7	2,0	24,7
	final	0,21	1,14	3,98	0,35						
III	iniţial	2,00	1,02	4,54	0,07	1 063	1 040	23	21,2	0,6	20,6
	final	0,06	1,23	4,93	0,29						
IV	iniţial	0,50	0,91	5,28	0,28	952	945	7	4,76	0,28	4,48
	final	0,03	1,59	5,40	0,31						

Formarea combinaţiilor complexe ale cadmiului cu iodul se bazează pe reacţia:

$$Cd + J_2 + 2KJ \rightarrow (CdJ_4)K_2 \qquad (1)$$

Celelalte metale prezente, şi anume: cuprul, plumbul etc., formează şi ele combinaţii complexe cu iodul, conform reacţiilor:

$$Cu + \frac{1}{2} J_2 + KJ \rightarrow (CuJ_2)K \qquad (2)$$

$$Pb + J_2 + 2KJ \rightarrow (PbJ_4)K_2 \qquad (3)$$

Stabilitatea în sfera interioară a combinaţiilor complexe este exprimată cantitativ prin constanta de instabilitate a complexului: cu cît această constantă este mai mică cu atît este mai stabilă sfera interioară.

În tabela 7 se dau constantele de instabilitate ale cîtorva combinaţii complexe ale iodului cu diferite metale [5], care reprezintă impurităţi în indiu tehnic.

Ţinînd seamă de aceste constante, rezultă că la tratarea indiului tehnic (la o temperatură peste punctul său de topire de ~156°C) cu un amestec de iod metalic şi iodură de potasiu folosind ca solvent glicerina, teoretic se pot forma ioduri simple şi complexe ale cadmiului, cuprului şi plumbului, foarte stabile în comparaţie cu iodura de indiu.

Practic, încercările de decadmiere cu iod s-au efectuat topind indiul într-un creuzet de pirolan, sub un strat de glicerină; în amestecul lichid, la temperatura de 170—180°C

Tabela 6

ANALIZA CHIMICĂ A PRAFULUI VOLATIL, %

Cd	In	Sb	Sn	Cu
97	lipsă	urme	lipsă	urme

Tabela 7

CONSTANTELE DE INSTABILITATE ALE UNOR IMPURITĂŢI ÎN In TEHNIC

Ionul complex	Temperatură, °C	Tăria ionică	K
CdJ_2^-	25	0,02—0,5	$1,75.10^{-9}$
CdJ_4^{2-}	25	0,0	8.10^{-7}
CdJ_4^{2-}	25	3,0	$3,0.10^{-7}$
PbJ_3^-	25	0,0	$2,22.10^{-5}$
PbJ_4^{2-}	25	0,0	$1,42.10^{-4}$
InJ^{2+}	25	1,0	0,5

Tabela 8

ANALIZA CHIMICĂ A INDIULUI ÎNAINTE ŞI DUPĂ DECADMIEREA CU IOD

Cd	Cu	Pb	Sn	Ni	Fe	Al	Si	Sb	Ca	J_2 + KJ
1,82	0,73	0,091	0,46	0,004	10^{-2}—10^{-3}	10^{-2}—10^{-3}	10^{-2}—10^{-3}	10^{-2}—10^{-3}	10^{-2}—10^{-3}	—
p	10^{-1}—10^{-2}	10^{-1}—10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}—10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	—	10^{-3}	Stoechiometric, %
p	10^{-1}—10^{-2}	10^{-1}—10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}—10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	
p	10^{-2}	10^{-1}—10^{-2}	10^{-2}—10^{-3}	10^{-2}	10^{-2}—10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	—	10^{-3}	50% exces
p	10^{-2}	10^{-1}—10^{-2}	10^{-2}—10^{-3}	10^{-2}	10^{-2}—10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	—	10^{-3}	
10^{-2}	10^{-3}	10^{-2}—10^{-3}	10^{-2}—10^{-3}	—	10^{-2}—10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	—	—	100% exces
10^{-2}—10^{-3}	10^{-3}	10^{-1}—10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	—	10^{-2}—10^{-3}	

s-a dizolvat iodura de potasiu necesară reacţiei (1) şi apoi iodul în porţiuni mici. Sfîrşitul decadmierii a fost marcat de apariţia iodurii de indiu, de coloraţie specifică, pe suprafaţa indiului metalic.

Rezultatele obţinute la decadmiere prin complexare cu iod arată o îndepărtare cantitativă a cadmiului, şi anume conţinutul în cadmiu a fost redus la sutimi şi chiar miimi de procente. În acelaşi timp se constată îndepărtarea cuprului şi într-o oarecare măsură a plumbului şi staniului.

Din rezultatele obţinute reiese că la conţinuturi mici de cadmiu (zecimi de procent) decadmierea prin complexare este rapidă şi necesită o aparatură simplă.

Dimpotrivă la conţinuturi mari de cadmiu, durata operaţiei de decadmiere prin complexare este foarte mare (> 24 de ore), iar consumul de reactivi deficitari pe unitatea de produs decadmiat creşte proporţional cu conţinutul de cadmiu [pentru complexarea unui gram de cadmiu teoretic sînt necesare 226 g J_2 şi 3 g KJ reacţia (1)].

Analizînd comparativ cele două metode de decadmiere rezultă că pentru conţinuturi mari de cadmiu 2% (cum este cazul nostru) distilarea este mai indicată atît din punctul de vedere al duratei operaţiei cît şi prin faptul că nu necesită un consum de reactivi.

În cazul prezenţei simultane a unor conţinuturi mici de cadmiu şi a altor impurităţi, este mai indicată decadmierea prin complexare cu iod, deoarece este mai rapidă şi asigură o purificare mai înaintată a indiului nu numai pentru cadmiu, dar şi pentru alte elemente (Cu, Pb, Sn).

Electroliza cu anozi solubili

Principiul metodei constă în folosirea indiului brut ca anod solubil, catodul fiind format dint-un metal inatacabil în condiţiile de lucru şi care nu reacţionează nici cu metalul catodic; electrolitul este soluţia unei sări de indiu (clorură sau sulfat), acidulată la un *p*H corespunzător. Ca rezultat al electrolizei se obţine un indiu purificat.

Potenţialele de descărcare la catod ale ionilor principalelor impurităţi conţinute în indiul tehnic au următoarele valori (potenţiale-standard):

Metalele al căror potenţial normal este mai negativ decît al indiului trec în soluţie sub formă de ioni, iar cele al căror potenţial normal este mai pozitiv rămîn în anod şi vor constitui nămolurile anodice. Ţinînd seama de potenţialele normale,

Tabela 9

Metal	V	Metal	V
Fe/Fe^{2+}	— 0,44	Ni/Ni^{2+}	— 0,23
Cd/Cd^{2+}	— 0,402	Sn/Sn^{2+}	— 0,140
In/In^{3+}	— 0,34	Pb/Pb^{2+}	— 0,126
Tl/Tl^{+}	— 0,335	Cu/Cu^{2+}	+ 0,34

Tabela 10

ELECTROLIZA CU ANOZI SOLUBILI

	Cd, %	Cu, %	Pb, %	Sn, %	In, %
Anod I	1,38	0,22	2,94	4,00	91,36
Anod II	0,20	0,13	1,34	4,70	93,61
Anod III	0,21	0,29	1,20	4,72	93,58

Analiza electroliţilor						Analiza depunerii catodice										
	Cd, g/l	Cu, g/l	Pb, g/l	Sn, g/l	In, g/l	Cd, %	Cu, %	Pb, %	Sn, %	Ca, %	Al, %	Si, %	Fe, %	Ti, %	Tl, %	Na, %
Electrolit iniţial	0,01	urme	urme	urme	59 depuneri catodice	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Electrolit, după 1×48 h	0,53	0,025	0,10	0,04	60 după 1×48 h	$< 10^{-3}$	$\sim 10^{-4}$	–	$\leqslant 5.10^{-3}$	$10^{-3}-10^{-4}$	$< 5\cdot10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	–	–	–	da
Electrolit, după 2×48 h	1,05	0,022	0,10	0,07	57 după 2×48 h	–	$\leqslant 10^{-4}$	–	–	$10^{-3}-10^{-4}$	–	$\geqslant 10^{-4}$	–	–	–	–
Electrolit, după 3×48 h	1,37	0,024	0,10	0,12	58 după 3×48 h	$< 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-4}$	10^{-3}	$< 5\cdot10^{-3}$	$> 10^{-4}$	–	$\sim 10^{-4}$	$\leqslant 10^{-4}$	–	da	da
Electrolit, după 4×48 h	1,85	0,022	urme	0,18	59 după 4×48 h	$< 10^{-3}$	$\sim 10^{-4}$	$< 10^{-2}$	$\sim 10^{-1-2}$	$> 10^{-4}$	10^{-3}	$> 10^{-4}$	–	–	da	da
Electrolit, după 5×48 h	2,20	urme	0,06	0,18	61 după 5×48 h	$10^{-2}-10^{-3}$	$< 10^{-4}$	$10^{-1}-10^{-2}$	$\sim 10^{-1}$	$\sim 10^{-3}$	$< 5\cdot10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	–	da	–

arătate în tabela 9, rezultă că impurităţile cele mai greu de îndepărtat din indiul tehnic sînt taliul şi cadmiul, care au potenţiale foarte apropiate de cel al indiului.

Iniţial s-au stabilit condiţiile optime de rafinare electrolitică, folosind ca anod indiu pur şi s-a constatat că depuneri catodice bune se pot obţine în următoarele condiţii de lucru:

Concentraţia electrolitului	60 g/l In ca $InCl_3$;
Adaos de NaCl	50–100 g/l;
*p*H-ul electrolitului	2,0–2,5;
Densitate anodică	10 mA/cm²;
Densitate catodică	10 mA/cm²;
Temperatura camerei.	

Aceste condiţii sînt confirmate şi de rezultatele obţinute de alţi cercetători [7].

Anozii constituiţi din indiu decadmiat s-au îmbrăcat în saci de pînză pentru reţinerea nămolului anodic. Catozii s-au confecţionat din tablă de titan.

Controlul procesului s-a făcut analizînd din 48 în 48 de ore electrolitul pentru In, Cd, Sn, Pb, Cu şi depunerea catodică pentru toate impurităţile (spectrografic).

Rezultatele încercărilor de rafinare electrolitică a unui indiu tehnic sînt arătate în tabela 10.

Urmărind în timp desfăşurarea operaţiei de electroliză, s-au constatat următoarele;

Pornind de la un indiu de ~ 93% In, cu un conţinut redus de cadmiu, se poate obţine un indiu de puritate 99,95%.

Cadmiul a cărui concentraţie în anozi a reprezentat în medie 0,76% şi care are un potenţial de depunere foarte apropiat de al indiului s-a acumulat treptat în electrolit.

Concentraţia sa a crescut de la 0,01 g/l în electrolitul iniţial la 2,20 g/l după 5 × 48 de ore de electroliză. Concentraţia cadmiului în electrolit a crescut deci liniar cu timpul de electroliză (fig. 3). În cazul studiat, după 24 de ore de electroliză concentraţia cadmiului nu a atins limita necesară depunerii cadmiului la catod, adică nu satisface încă relaţia:

$$E_{0Cd} + \frac{RT}{nF} \log C_{Cd} = E_{0In} + \frac{RT}{nF} \log C_{In}$$

Practic, în acest moment concentraţia cadmiului în electrolit ar fi rămas constantă şi pe grafic ar fi apărut un palier. Această comportare a cadmiului s-a oglindit în depunerea catodică astfel: cît timp datorită concentraţiei cadmiului în electrolit valoarea $E_{Cd} < E_{In}$ concentraţia sa în catod a fost constantă şi tot timpul sub 10^{-3} (tabela 10).

Folosind electroliţi sintetici s-a constatat că în momentul în care concentraţia cadmiului în electrolit reprezintă valori mai mari decît 8 g/l, conţinutul de cadmiu în indiu catodic a crescut la procente (tabela 11), iar depunerea catodică a devenit spongioasă.

Folosind ca material anodic indiu cu conţinuturi diferite de cadmiu şi electroliţi puri se constată că puritatea depunerilor catodice este funcţie de conţinutul anozilor în acest element (tabela 11 şi fig. 5).

În tabela 12 şi figurile 6 şi 7 se arată variaţia Sn şi Pb pentru aceiaşi anozi.

Staniul şi plumbul, elemente mai electropozitive decît indiul, dar avînd totuşi potenţialele destul de apropiate de al indiului, s-au comportat astfel în procesul de electroliză: în electrolit, pornind de la un electrolit care conţine numai urme de Sn şi Pb, aceste elemente au atins o concentraţie maximă de ~0,1g/l, după care concentraţia a rămas constantă. În depunerea catodică conţinutul de staniu şi plumb a crescut de la 10^{-3} la 10^{-1}% după 240 de ore de electroliză (tabela 12).

Această comportare a principalelor impurităţi din indiul anodic reiese şi din analiza chimică a unor nămoluri anodice

Tabela 11

Cd în anozi, %	Cadmiu în depunerile catodice după:				
	1 × 24 h	2 × 24 h	3 × 24 h	4 × 24 h	8×24 h
1,4	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	$10^{-2}-10^{-3}$	
0,7	10^{-3}	$> 10^{-3}$	$> 10^{-3}$	$10^{-2}-10^{-3}$	
0,07	–	–	–	–	10^{-3}
0,02	–	–	–	–	–

(tabela 13), din care se constată că staniul, plumbul şi cuprul ca elemente mai electropozitive se concentrează în nămol, în timp ce cadmiul, element mai electronegativ decît indiul, trece aproape în întregime în electrolit şi nu apare decît ca urme în nămol.

Tabela 12

Pb în anozi, %	Pb în depunerile catodice după (5×24 h), %	Sn în anozi, %	Sn în depunerile catodice după (5 × 24 h), %
urme	$<1.10^{-3}$	0,4	$>10^{-3}$
0,091	$>5.10^{-3}$	0,7	$>5.10^{-3}$
0,61	1.10^{-2}	1,3	$10^{-1}-10^{-2}$
5,0	$<5.10^{-2}$	1,5	10^{-1}
9,0	10^{-1}	—	—

Pierderile de indiu în nămolul anodic sînt funcţie de conţinutul impurităţilor mai electropozitive din anozi şi reprezintă 2–3%. Pe măsură ce grosimea stratului de nămol creşte, difuzia ionilor de indiu prin acest strat este îngreuiată şi tensiunea la bornele băii de electroliză creşte, aşa cum se arată în figura 4.

Epuizarea anodului este marcată de migrarea nămolului anodic spre catod, prin cataforeză.

Randamentul de trecere al indiului din indiu anodic în indiu electrolitic a fost de ~ 96%, iar randamentul de curent a depăşit 98%.

Indiul electrolitic obţinut a arătat o purificare de majoritatea elementelor conţinute în anozi în limite de 10–1 000 ori,

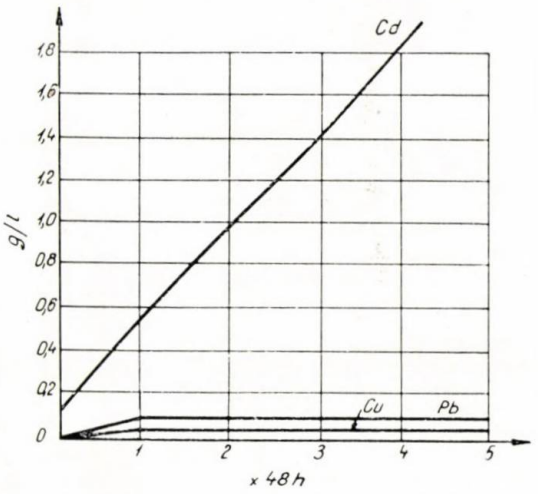


Fig. 3. Impurificarea electrolitului, funcţie de timp în electroliza cu anozi solubili.

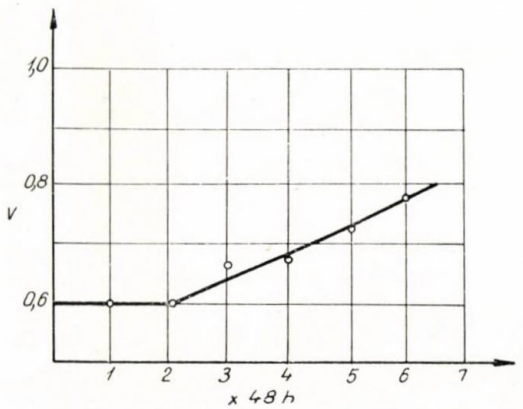


Fig. 4. Variaţia tensiunii, funcţie de timp în electroliza cu anozi solubili.

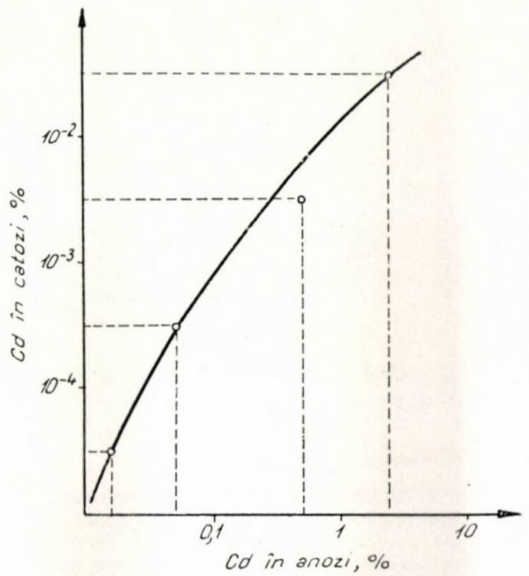


Fig. 5. Variaţia cadmiului în catozi, funcţie de conţinutul în cadmiu al anozilor (4×24 h).

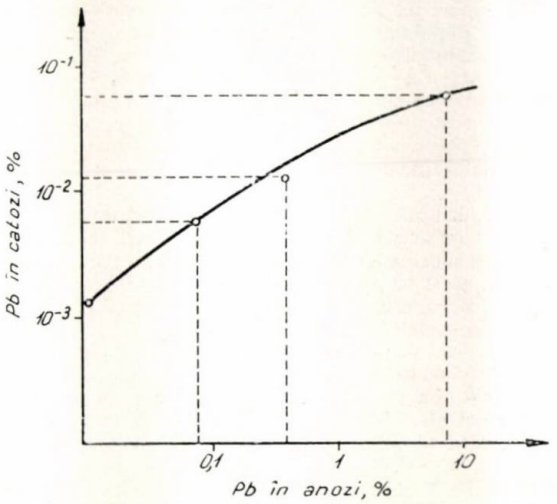


Fig. 6. Variaţia plumbului în catozi, funcţie de conţinutul în plumb al anozilor (5×24 h).

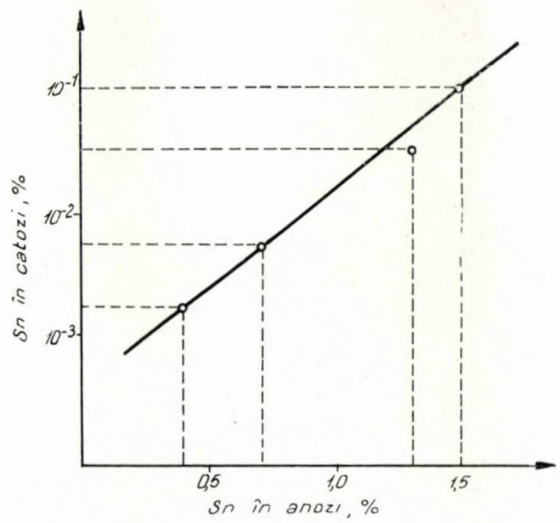


Fig. 7. Variaţia staniului în catozi, funcţie de conţinutul în staniu al anozilor (5×24 h).

Tabela 13

ANALIZA PROCENTUALĂ A ANOZILOR ŞI A NĂMOLURILOR ANODICE

Nr. crt.	Analiza anozilor				Analiza nămolurilor					Greut. anozi, g	Greut. nămol, g	Greut. nămol, %	Pierderi indiu, g	Pierderi indiu, %
	Cd, %	Pb, %	Sn, %	Cu, %	Cd, %	Pb, %	Sn, %	Cu, %	In, %					
1	0,07	0,91	5,40	0,31	urme	5,5	35,50	4,40	24,7	640	48,0	7,5	11,85	1,9
2	urme	0,84	5,10	0,14	urme	5,1	34,80	1,43	33,0	850	50,0	5,85	16,50	2,0
3	0,71	1,00	3,98	0,35	urme	5,6	35,83	1,30	33,0	760	50,0	6,57	16,50	2,2
4	1,38	2,94	4,00	0,22	0,18	16,5	30,7	1,90	31,0	1 220	108,0	8,85	33,50	2,7
5	0,21	1,20	4,72	0,29	0,02	8,22	34,50	3,54	28,6	700	51,5	7,35	14,73	2,1
6	0,04	13,21	2,72	0,12	urme	60,44	17,28	0,57	20,25	1 160	185	15,95	37,46	3,8
7	0,11	13,35	1,27	0,14	urme	58,30	46,00	0,43	26,11	2 080	313	15,04	81,72	4,6

iar puritatea indiului obţinut s-a apropiat de 99,95%. Analiza spectrală medie a indiului electrolitic a fost cea înscrisă în tabela 14.

Electroliza cu amalgam

În scopul purificării indiului de microimpurităţi, literatura de specialitate recomandă electroliza amalgamului. Metoda se bazează pe trecerea selectivă a metalelor în mercur şi pe extragerea lor selectivă din amalgamele obţinute. Selectivitatea acestor procese este funcţie de solubilitatea diferită a metalelor în mercur, de valorile potenţialelor de electrod (potenţiale de semiundă la depunerea metalelor pe catod de Hg etc. [8]).

Solubilitatea metalelor * în mercur este foarte diferită. Cea mai mare solubilitate la temperatura camerei o are In şi Tl (~ 50%); solubilitate de la 1—10% au Cd, Zn, Pb, Sn; de la 0,1—10% Mg, Ca; 0,01—0,001% Cu şi Al [8, 9].

Prin electroliza cu electrod de mercur, indiul poate fi separat practic de toate microimpurităţile, cu excepţia cadmiului şi taliului, ale căror potenţiale de semiundă sînt foarte apropiate de potenţialul indiului (In = — 0,63 V; Cd = — 0,63 V; Tl = — 0,50 V).

Pentru purificarea de cadmiu şi taliu s-a încercat o deplasare a potenţialelor acestor două impurităţi, în aşa fel încît să se împiedice depunerea lor simultană şi deci impurificarea indiului catodic. În acest scop s-au dizolvat în electrolit anumite substanţe care să formeze complecşi sau combinaţii greu solubile cu aceste elemente.

Reactivul cel mai eficace s-a dovedit a fi iodura de potasiu, care formează cu cadmiul complecşi stabili, şi cu taliul compuşi greu solubili. La o concentraţie în electrolit de aproximativ patru echivalenţi KJ pentru un echivalent de cadmiu, potenţialul-standard al Cd se deplasează în sens negativ cu 0,13 V şi creşte de la — 0,40 la 0,53 V; potenţialul taliului se deplasează cu 0,26 V şi creşte de la — 0,33 la — 0,59 V, în timp ce potenţialul indiului se deplasează numai cu 0,03 V [9]. Din aceste date asupra măsurării potenţialelor de electrod rezultă că diferenţa de potenţial dintre indiu şi cadmiu reprezintă după complexare 0,16 V, iar dintre indiu şi taliu 0,22 V.

Diferenţa de potenţial creată este suficientă pentru purificarea indiului de cadmiu şi taliu pe cale electrolitică, într-o singură operaţie.

O impuritate frecventă la obţinerea indiului pur prin metoda electrolizei cu amalgam este mercurul. Pentru a preîntîmpina antrenarea mercurului în indiu catodic, care se datoreşte fie oxidării anodice, fie antrenării mecanice în spaţiul catodic, s-a adăugat o cantitate de clorhidrat de hidroxilamină, care, fiind un reducător puternic, împiedică oxidarea anodică a mercurului [10].

Electroliza cu amalgam se poate face într-un electrolizor cu mai multe trepte [11], care permite ca în acelaşi aparat să se reunească succesiv cîteva procese anodice şi catodice. În aceste condiţii, eficacitatea purificării indiului creşte.

În cazul nostru, electroliza cu amalgam s-a făcut într-o celulă de plexiglas bipolară (fig. 8). Amalgamul s-a pregătit prin dizolvarea indiului pur în mercur p.a. Concentraţia indiului în amalgam a fost de 2%.

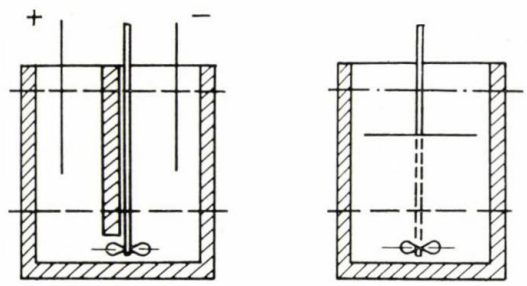


Fig. 8. Celula bipolară pentru electroliză cu amalgam.

Condiţiile optime ale electrolizei cu amalgam au fost stabilite iniţial numai din punctul de vedere al calităţii depunerilor catodice. Depuneri catodice bune s-au obţinut în următoarele condiţii:

- concentraţia electrolitului 60 g/l In ca $InCl_3$;
- adaos în NaCl p.a. 100 g/l;
- *p*H electrolitului 2 — 2,5;
- densitatea anodică 10 mA/cm²;
- densitatea catodică 10 mA/cm²;
- dispoziţia anodului şi catodului paralelă cu mercurul la distanţă de ~ 2 cm.

Rezultatele obţinute în cicluri experimentale de lungă durată (circa 240 de ore), pornind de la un indiu de puritate 99,95% sînt prezentate în tabela 15.

Analizînd calitatea depunerilor catodice, rezultă că atunci cînd în electrolit nu s-au adăugat KJ şi clorhidrat de hidroxilamină (*1*, tabela 15), în depunerile catodice se semnalează atît prezenţa taliului cît şi a mercurului. Adăugînd KJ în spaţiul catodic, taliul nu a mai fost identificat în depunerile catodice. Conţinutul de mercur a putut fi scăzut de la procente la 10^{-4}% prin adaos de clorhidrat de hidroxilamină (1 g/l), ceea ce confirmă unele rezultate obţinute în străinătate [10].

Indiul rezultat a fost analizat spectral şi polarografic, arătînd că suma impurităţilor este de 0,0007—0,0002%; deci, pentru indiu rezultă un titlu convenţional de 99,9993—99,9998% In.

Analiza spectrografică cantitativă (*3*, tabela 15) a semnalat prezenţa cuprului ($2{,}4—10^{-5}$%), a aluminiului ($3{,}10^{-4}$%) şi a mercurului ($2{,}10^{-4}$%). Celelalte impurităţi se găsesc în cantităţi sub limita de sensibilitate a spectrografului.

* Toate metalele citate constituie impurităţi în indiul tehnic.

Tabela 14

ANALIZA SPECTROGRAFICĂ A INDIULUI ELECTROLITIC, %

Cd	Pb	Sn	Cu	Ca	Al	Fe	Si	Mg
—	$\sim 5.10^{-3}$	$\sim 5.10^{-3}$	$< 10^{-4}$	$\sim 10^{-3}$	$< 5.10^{-4}$	5.10^{-4}	10^{-3}—10^{-4}	10^{-3}—10^{-4}

Tabela 15

ANALIZA SPECTROGRAFICĂ SEMICANTITATIVĂ ŞI CANTITATIVĂ A INDIULUI PUR

	Cd	Cu	Pb	Sn	Fe	Ca	Al	Mg	Si	Hg	Tl	Mn	Bi	Mi	Zn	Ag
1	–	$\sim 10^{-4}$	–	–	10^{-4}	10^{-4}	$<5.10^{-4}$	–	–	$>10^{-3}$	da	–	–	–	–	–
2	–	$\sim 10^{-4}$	–	–	10^{-4}	10^{-4}	$<5.10^{-4}$	–	–	$<10^{-4}$	–	–	–	–	–	–
3	–	$2{,}4.10^{-5}$	–	–	–	–	3.10^{-4}	–	–	2.10^{-4}	–	–	–	–	–	–
4 Import	–	$\leqslant 10^{-4}$	–	–	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-3}$	$<5.10^{-4}$	–	$>10^{-4}$	–	–	–	–	–	–	–

Concluzii

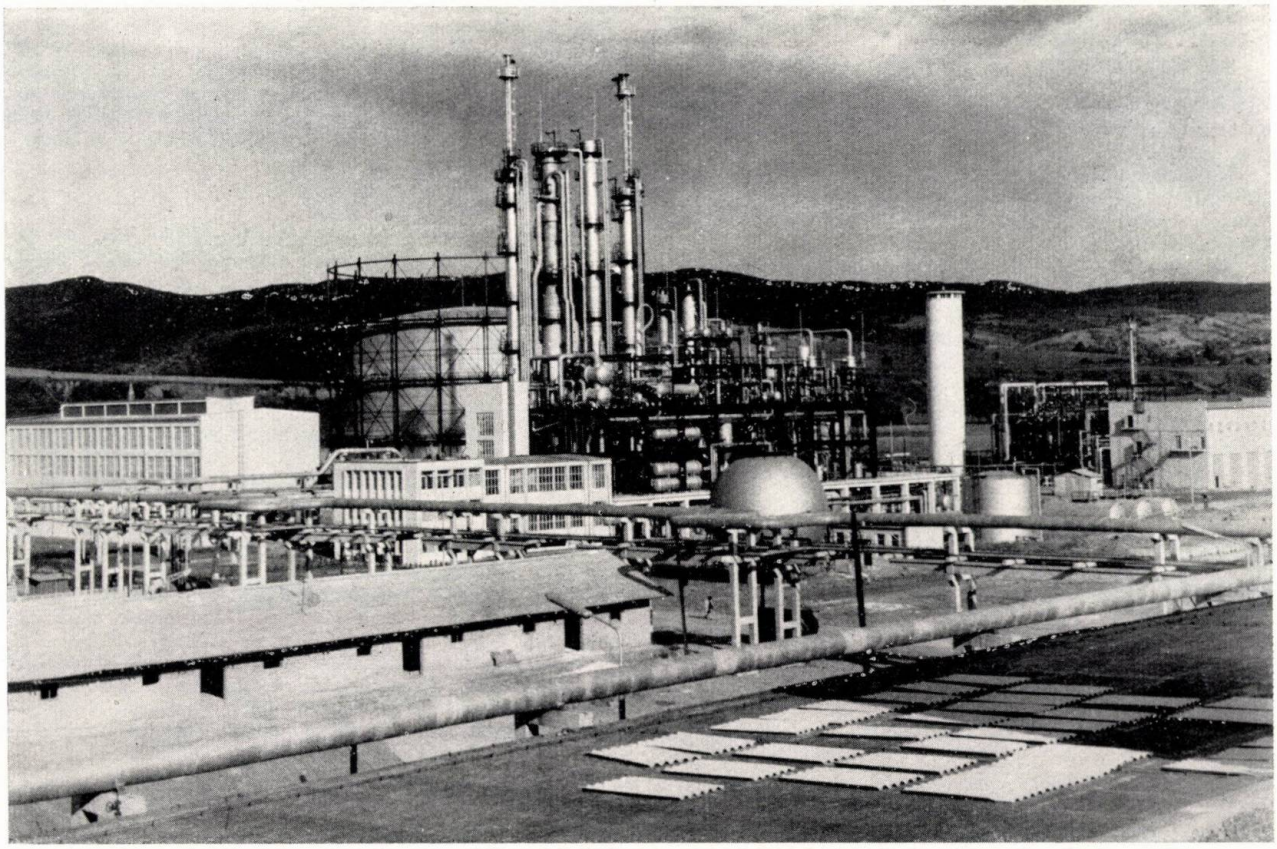
S-a studiat posibilitatea obţinerii indiului pur din indiu tehnic indigen. A rezultat că pentru obţinerea indiului de puritate pentru semiconductoare, pornind de la indiu tehnic cu 90—93% In, sînt necesare trei operaţii principale:

— decadmierea (prin distilare sau prin complexare cu iod);
— electroliza cu anozi solubili;
— electroliza cu amalgam.

În condiţiile optime stabilite pentru toate cele trei operaţii principale, s-a obţinut un indiu de puritate convenţională 99,9990% de compoziţie apropiată cu indiul pur din import (*4*, tabela 15).

Bibliografie

1. *** Sub redacţia Ormont, B.F. Calitatea materialelor pentru semiconductoare, Metalurghizdat, Moscova, 1959.
2. *** Electrochimia soluţiilor şi a sistemelor metalice. Alma-Ata, 1962.
3. *** Sbornik trudov Kiredmeta, Moscova, 1957.
4. Ketani, M. ş. a. Purificarea In prin topire zonară. În: Journ. Japan Inst. of Metals, **24**, nr. 6, iulie 1960, p. 391—394.
5. Nesmeianov, A.N. Tensiunea de vapori a elementelor chimice. Moscova, 1961.
6. Iaţimirski, K.B. Constantele de instabilitate ale compuşilor complecşi, Moscova, 1959.
7. *** Trudî Instituta met. i. obogos AN Kaz, SSR, I, 1959.
8. Hohn, H. Metalurgia amalgamelor. În: Österreichische Chemiker-Zeitung, **49**, nr. 1, ian. 1948, p. 6.
9. Tib, P.P. şi Malţev, V. I. Studiul procesului de purificare a indiului de microimpurităţi prin electroliza cu electrozi din mercur. În: J. prikl. himii, **35**, nr. 7, iul. 1963, p. 1 565—1 570.
10. *** Patent U.R.S.S. 119348, 1959.
11. *** Patent U.R.S.S. 113686, 1959.
12. *** Cr. de l'Academie des sciences 254, nr. 4, apr. 1962, p. 665—667.
13. *** Bulletin de la Société chimique de France, nr. 12, dec. 1961, p. 2 295—2 296.
14. *** Mining J. Annual Rev. 1961—1962, p. 23.



Instalaţia de purificare a acetilenei de la Combinatul chimic—Borzeşti.

M. Klang şi Ş. Marinescu

UNELE ASPECTE ALE CONVERSIEI ACIDULUI RICINOLEIC LA ACID SEBACIC

În ultimele două decenii, însemnătatea acizilor dicarboxilici alifatici a crescut datorită rolului pe care aceştia îl deţin în fabricarea fibrelor poliesterice, poliamidice, precum şi a plastifianţilor.

În această perioadă de timp, în producţia mondială de plastifianţi apare şi se impune, situîndu-se pe locul trei, după grupa esterilor ftalici şi a esterilor fosforici, grupa esterilor acizilor dicarboxilici alifatici. Dintre aceştia, sebacaţii sînt în prezent apreciaţi ca fiind printre plastifianţii cei mai valoroşi. Dezvoltarea lor ar fi considerabilă dacă nu ar fi încă frînată de costul relativ ridicat al acidului sebacic.

Dintre metodele de preparare a acidului sebacic, cea care are importanţă industrială în prezent este scindarea termică alcalină a uleiului de ricin, deşi preţul acestuia se menţine încă ridicat. Acest procedeu se remarcă printr-o tehnologie simplă şi prin faptul că utilizează o materie primă care nu intră în balanţa grăsimilor comestibile deficitare.

Calităţile remarcabile de plastifiere ale esterilor acidului sebacic stimulează eforturile care au drept scop să amelioreze rentabilitatea obţinerii acidului sebacic din ulei de ricin, pe calea îmbunătăţirii conversiei şi valorificării superioare a subproduselor.

Nu este lipsit de importanţă nici faptul că se fac cercetări şi în direcţia elaborării unor noi procedee de fabricaţie, care să utilizeze materii prime mai ieftine. În cele ce urmează se citează cîteva exemple.

Într-unul dintre procedee [1], realizat la scară de laborator, se obţine sebacat de dimetil prin sinteza Kolbe, din monoesterul metilic al acidului adipic. Faţă de alte procedee propuse, procedeul descris prezintă avantajul că utilizează apa ca solvent, ceea ce asigură continuitatea procesului, prin faptul că, pe măsura formării, esterul se separă la suprafaţa electrolitului, de unde este prelevat. Prin distilarea fracţionată a produsului de sinteză rezultă: 62% ester sebacic, 17% ester metilic al acidului oxivalerianic, 8,5% ester metilic al acidului alilpropionic şi 6% ester superior, care se descompun în condiţiile distilării. Procedeul nu a trecut în fază industrială.

O interesantă sinteză totală a acidului sebacic a fost realizată în anul 1957 [2], utilizîndu-se ca materie primă butena şi acetonitrilul. Se încălzeşte 1-clor-4-cianbutena-2 în atmosferă de CO_2, cu pulbere de fier, în acetonitril. Se obţin 1,8-dicianoctadiena-2,6 (*a*), cu punct de fierbere de 130—140°C la 0,2 Torr, şi 2-vinil-1,6-dicianhexena-4 (*b*), cu punct de fierbere 210—215°C la 0,2 Torr.

$$Cl-CH_2-CH=CH-CH_2-CN + CH_3-CN \xrightarrow{CO_2+Fe} NC-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-CN +$$

(*a*)

$$+ NC-CH_2-CH(CH=CH_2)-CH_2-CH=CH-CH_2-CN$$

(*b*)

Amestecul este hidrogenat în autoclavă, în prezenţă de paladiu pe cărbune, şi este saponificat la acid sebacic şi acid 3-etilsuberic:

$$(a)+(b) \xrightarrow[Pd\cdot C]{+H} NC-(CH_2)_8-CN + NC-(CH_2)_6(CH_2-CH_3)-CN \xrightarrow{HOH}$$

$$\rightarrow HOOC-(CH_2)_8-COOH + HOOC-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-(CH_2)_4-COOH$$

Produsul intermediar (*a*) poate fi de asemenea transformat în decametilendiamină, prin hidrogenare pe Ni-Raney cu hidrogen în mediu de metanol. Randamentele nu sînt date.

În ultimul deceniu, procedeul ozonolizei oxidante [3, 4, 5] a acizilor graşi nesaturaţi a devenit obiectul preocupărilor în vederea aplicării industriale, deoarce permite obţinerea acizilor inferiori şi a acizilor necesari industriei de materiale plastice, industriei plastifianţilor şi lubrifianţilor, pornind de la produse naturale uşor accesibile. Lipsa unui produs natural (sau industrial) care să furnizeze un acid gras mononesaturat, cu dublă legătură în poziţia 10—11, face ca acest procedeu să nu prezinte deocamdată interes *.

*

Scindarea alcalină la temperatură ridicată a acidului ricinoleic este un caz particular al unui tip de reacţii cu multe variante,

Tratamentul cu alcalii concentrate al acizilor organici şi al derivaţilor lor este cunoscut şi practicat de multă vreme. Complexitatea reacţiilor care au loc în asemenea condiţii a făcut ca mecanismul transformărilor să rămînă mult timp necunoscut.

În ultimul deceniu, reacţiile în alcalii concentrate ale acizilor organici şi derivaţilor lor, cum sînt acizii olefinici, hidroxiacizii şi cetoacizii, au fost supuse unui studiu amănunţit şi sistematic. Aplicînd cele mai moderne metode de analiză, în special utilizînd pe larg cromatografia gaz-lichid, au fost lămurite complet transformările implicate în acest tip de reacţii.

Principalele concluzii care se desprind din lucrările de cercetare amintite, în măsura în care ele ajută la explicarea reacţiei de formare a acidului sebacic prin scindarea termică alcalină a acidului ricinoleic, pot fi formulate după cum urmează:

1. Sub acţiunea alcaliilor concentrate şi la temperaturi de peste 200°C, dubla legătură a acizilor olefinici migrează nepreferenţial de-a lungul catenei. Mecanismul este următorul: compusul nesaturat cedează un proton, care este acceptat de

* Într-un studiu recent [6] se arată că printr-o reacţie incompletă Varrentrapp se poate obţine şi un acid $\Delta-10$-oleic cu randament mărit, care, izolat, poate fi apoi scindat oxidativ la acid sebacic. În condiţii modificate poate fi obţinut direct acidul sebacic. Astfel s-a obţinut acest acid prin încălzirea acidului oleic cu alcalii apoase în oxigen, alături de acidul 9,10-dehidrostearic.

catalizatorul bazic. În carbocationul astfel format se produce o deplasare electromeră în oricare sens (I):

$$-CH=CH-CH_2- \xrightleftharpoons{HO^-} -\bar{C}H-CH=CH- \xrightleftharpoons{HO^-} -CH=CH-\bar{C}H- \qquad (I)$$

Un echilibru nu poate fi atins, deoarece după o serie de astfel de transformări dubla legătură poate ocupa o poziție în care efectul inductiv al unei grupe funcționale (de exemplu, carboxilat sau alcoolat) începe să se facă simțit. În acest caz, deplasarea dublei legături este ireversibilă, fiind rezultatul respingerii electrostatice dintre cele două sarcini negative [6, 8] (Fittig 1880) (II):

$$-CH=CH-CH_2-COO^- \xrightarrow[HOH]{+HO^-} -\bar{C}H-CH=CH-\bar{C}H-COO^- \xrightarrow[-HO^-]{+HOH} -CH_2-CH=CH-COO^- \qquad (II)$$

sau în cazul acidului ricinoleic (III):

$$R_1-\underset{\underset{O^-}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-CH_2-CH=CH-R_2 \xrightarrow[-HOH]{+HO^-} R_1-\underset{\underset{O^-}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-\bar{C}H-CH=\bar{C}H-R_2 \xrightarrow[-HO^-]{+HOH} R_1-CH-CH=CH-CH_2-R_2 \qquad (III)$$
$$\underset{\underset{O^-}{|}}{}$$

Compușii α—β-nesaturați sînt instabili în condițiile acestea și se scindează la dubla legătură într-o reacție ce decurge în două faze. În prima fază se produce un atac nucleofil de către ionul de hidroxil asupra dublei legături cu formare de β-hidroxiderivat [6, 7], urmată de ruperea moleculei prin decondensare aldolică (IV):

$$R_1-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH=CH-CH_2-R_2 \xrightleftharpoons{HOH} R_1-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_2-CHOH-CH_2-R_2 \rightarrow R_1-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_3 + OHC-CH_2-R_2 \qquad (IV)$$

Ruperea moleculei este o reacție ireversibilă, deoarce aldehida este convertită în acidul corespunzător. Reacția este caracteristică pentru aldehide în alcalii concentrate (V):

$$RCHO \xrightarrow{HO^-} R-\underset{\underset{O^-}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-H \rightarrow R-COO^- + H_2 \qquad (V)$$

2. În alcalii concentrate, majoritatea hidroxiacizilor reacționează inițial printr-o dehidrogenare blîndă, pentru a forma cetoacidul corespunzător [7, 9] (VI):

$$R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-(CH_2)_n-COO^- \xrightarrow{HO^-} R-\underset{\underset{O^-}{|}}{\overset{\overset{H\nearrow H\cdot OH}{|}}{C}}-(CH_2)_n-COO^- \rightarrow R-\underset{\underset{O}{||}}{C}-(CH_2)_n-COO^- + H_2 + HO^- \qquad (VI)$$

Rolul oxidului de cadmiu în scindarea acidului ricinoleic pare să fie acela de a promova faza de dehidrogenare la cetonă a alcoolului secundar inițial [7].

3. Reacțiile derivaților acizilor grași cu alcalii topite sau concentrate sînt favorizate de conducerea lor în atmosferă inertă [7, 9].

Concluziile arătate fac posibilă înțelegerea justă a reacțiilor care au loc la scindarea termică alcalină a uleiului de ricin la acid sebacic.

Se știe că sub 200°C principalii produși formați sînt 2-octanona și acidul 10-hidroxidecanoic, în timp ce peste 240°C se obțin acidul sebacic și 2-octanolul (alături de 2-octanonă), precum și hidrogen (VII):

$$\underset{\text{acid 10-hidroxidecanoic}}{HO-CH_2-(CH_2)_8-COOH} + \underset{\text{2-octanonă}}{CH_3-(CH_2)_5-CO-CH_3} \xleftarrow{200^\circ C} CH_3-(CH_2)_5-CHOH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$$
$$\text{acid ricinoleic}$$
$$\xrightarrow{\text{peste } 240^\circ C} \underset{\text{2-octanol}}{CH_3-(CH_2)_5-CHOH-CH_3} + \underset{\text{acid sebacic}}{HOOC-(CH_2)_8-COOH} \qquad (VII)$$

Formarea produșilor de temperatură joasă apare ca fază intermediară, atunci cînd se urmărește obținerea directă a acidului sebacic. Transformările care au loc în reacția de scindare termică alcalină a uleiului de ricin la acid sebacic pot fi reprezentate ca mai jos (VIII):

$$R_1-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH=CH-CH_2-R \xrightarrow{+H_2O} \underset{(b)}{R_1-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_3} + \underset{(c)}{OHC-CH_2-R_2} \qquad R_1-CHOH-CH_2-CH-CH-R_2 \quad (a)$$

$$\underset{(f)}{R_1-CHOH-CH_3} \qquad \underset{(d)}{HO-CH_2-CH_2-R_2} \xrightarrow{+H_2O} {}^-OOC-CH_2-R_2 + H_2 \qquad (VIII)$$
$$\underset{(e)}{}$$

$$R_1=CH_3-(CH_2)_5^- \quad \text{și} \quad R_2=-(CH_2)_7-COO^-$$

Se admite că, prin analogie cu acidul 12-hidroxistearic și în prezența oxidului de cadmiu, acidul ricinoleic (*a*) suferă dehidrogenare trecînd în cetona (*b*). Simultan, dubla legătură trece ireversibil în poziția α—β, față de grupa cetonică (comparativ schemele VI și III).

În faza a doua a reacției urmează o decondensare aldolică cu formarea aldehidoacidului (*c*) și a cetonei (*e*). Faptul că hidroxiacidul (*d*) a putut fi mai ușor izolat decît (*c*) se explică prin aceea că (*c*) se transformă rapid în (*d*), funcționînd ca acceptor de ioni de hidrogen în prima fază de dehidrogenare.

În ultima treaptă a reacției, hidroxiacidul (*d*) se oxidează la acid sebacic pe seama cetonei, care se reduce, transformîndu-se în 2-octanol (*f*).

★

O dată cu dezvoltarea pe care a luat-o în țara noastră fabricarea polimerilor și în special a policlorurii de vinil, s-a pus problema producerii acidului sebacic în cantități corespunzătoare.

Cercetările inițiate de ICECHIM [10] au dus la concluzia că această fabricație se poate realiza după un procedeu original,

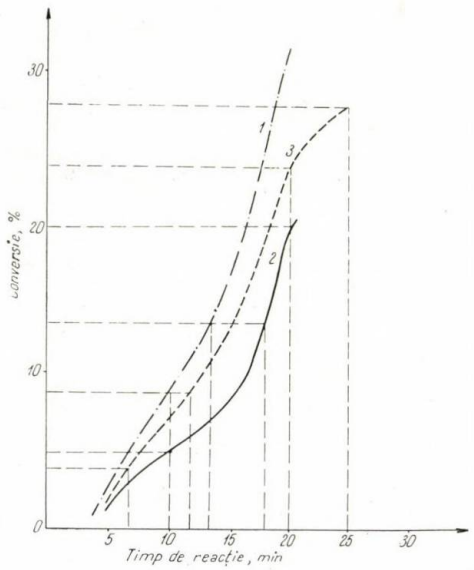


Fig. 1. Dependența conversiei acidului ricinoleic în acid sebacic, funcție de timpul de reacție. Exces de alcalii față de acid ricinoleic: *1*—62%; *2*—22%; *3*—22% proces continuu.

în care faza de conversie are loc în proces continuu la presiune normală. Studiile au fost dirijate în special spre definitivarea unor parametri tehnologici în vederea obținerii de conversii optime. Conversiile obținute în fază semiindustrială sînt comparabile cu cele obținte de procedeele discontinue sau continue sub presiune, care au în prezent aplicare industrială. Prelucrînd soluții apoase de 25—30% ricinoleat alcalin la temperatura de 310—350°C, procedeul prezintă următoarele particularități:

1. Excesul de alcalii caracteristic acestui tip de reacții nu depășește 25—30% raportat la acidul ricinoleic față de 60—100% și mai mult, obișnuit în procedeele discontinue.

2. Timpul de reacție este sensibil mai scurt decît în procesele discontinue și nu depășește 30—45 min.

3. Temperatura de regim este de minimum 320—350°C, mai mare decît în cazul procedeelor discontinue.

Cercetările noastre adaptate acestor caracteristici s-au îndreptat spre studierea posibilității îmbunătățirii conversiei acidului ricinoleic în acid sebacic în condițiile:

— excesului redus de alcalii;

— timpului scurt de reacție;

— excesului mare de vapori de apă supraîncălziți prezenți un timp scurt în amestecul de reacție;

— concentrației optime a catalizatorului.

În lucrarea de față autorii se vor rezuma a expune influența următorilor parametri principali: excesul de alcalinitate față de cel stoechiometric, timpul de reacție, influența vaporilor de apă și a cantității de catalizator.

S-a cercetat la scară de laborator, comparativ, dependența conversiei de timpii de reacție, în domeniul timpilor scurți de reacție. S-au făcut trei serii de experiențe.

Într-o primă serie s-au determinat conversiile acidului ricinoleic în acid sebacic la un timp de reacție de 5—30 min, în condițiile excesului de alcalii de 62%, comun procedeelor discontinue.

În a doua serie de experiențe s-a stabilit aceeași relație în condițiile excesului redus de alcalii de 22%, caracteristic procedeului original continuu. Ambele serii de experiențe au fost executate în topitură în prezența unor cantități foarte mici de apă, similar procedeelor discontinue. Rezultatele sînt date în tabela 1.

A treia serie de experiențe, executate de această dată într-un reactor tubular de laborator (micropilot), încălzit cu săruri topite, a permis stabilirea conversiei în condițiile procesului continuu, toate celelalte condiții fiind identice cu cele ale seriei a doua de experiențe. Rezultatele sînt redate în tabela 2. În toate cazurile, concentrația catalizatorului a fost constantă, și anume de 1,5% CdO, raportat la acidul ricinoleic.

Rezultatele prezentate în tabela 1 arată că:

— indiferent de cuantumul excesului de alcalii, conversia este neînsemnată (maximum 10—14%), la un timp de reacție ce nu depășește 15 min. Peste 15 min conversia crește brusc;

Tabela 1

DEPENDENȚA CONVERSIEI ACIDULUI RICINOLEIC ÎN ACID SEBACIC ÎN FUNCȚIE DE TIMPUL DE REACȚIE, ÎN CAZUL EXCESULUI DE ALCALII DE 62 ȘI 22%, RAPORTAT LA ACIDUL RICINOLEIC

Nr. crt.	Săpunul prelucrat		Temperatura, °C	Durata, min	Produsul* de conversie, g	Acidul sebacic, g	Randamentul, %
	cantitatea ac. RO, g	excesul alc., %					
1	21	62	350	5	41	0,5	2,38
2	21	62	350	10	41	2,1	10,0
3	21	62	350	15	39	3,0	14,3
4	21	62	350	20	36	6,7	32,1
5	21	62	350	30	—	6,8	32,5
6	22,6	22	350	5	37	0,3	1,32
7	22,6	22	350	10	31	1,2	5,2
8	22,6	22	350	15	27	1,9	8,4
9	22,6	22	350	20	24	4,5	20,0

* Prin produs de conversie s-a înțeles amestecul de acid sebacic, acizi neconvertiți și alcalii în exces, mai puțin alcoolul octilic și 2-octanona, îndepărtate în timpul reacției.

— în cazul excesului mic de alcalii, conversia realizată reprezintă maximum 60% din cea realizată în prezența excesului mare de alcalii.

Fiecare dintre cele nouă experiențe prezentate în tabela 1 reprezintă media a patru determinări conduse în condiții constante.

Tabela 2 și figura 1 arată că în condițiile reactorului tubular continuu, în prezența unui mare exces de vapori de apă supraîncălziți, conversia ricinoleatului alcalin, la un exces de alcalii de 22%, se apropie de cea realizată în procesele discontinue cu excesele de alcalii de 62% și crește cu timpul de reacție. Faptul este important prin aceea că în asemenea condiții, cînd excesul de alcalii este mic, fiind limitat de fenomenul de precipitare a săpunului alcalin la alcalinități mai mari (ceea ce împiedică pomparea), una dintre căile posibile pentru creșterea conversiei este mărirea timpului de reacție prin lungirea tubulaturii cuptorului.

Tabela 2

DEPENDENȚA CONVERSIEI ACIDULUI RICINOLEIC ÎN ACID SEBACIC ÎN FUNCȚIE DE TIMPUL DE REACȚIE, ÎN CAZUL EXCESULUI DE ALCALII DE 22% ȘI AL PROCESULUI CONTINUU ÎN MICROPILOT

Nr. crt.	Săpunul prelucrat, g	Temperatura, °C	Timpul de reacție, min	Produsul		Randamentele în AS, %
				AS, g	octanol brut, g	
1	1 500	350	5	30	50	2
2	1 400	350	6,5	56	70	4
3	1 100	350	12	99	120	9
4	1 150	350	20,6	276	195	24
5	1 200	350	25	335	230	28

Se observă că, în domeniul conversiilor mici, cantitatea de alcool octilic brut este mai mare decît aceea de acid sebacic, deși, conform proporțiilor molare, randamentul în alcool

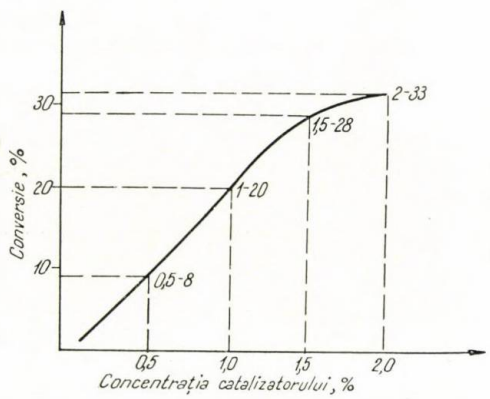


Fig. 2. Variația conversiei ricinoleatului alcalin în acid sebacic, funcție de concentrația catalizatorului, oxidul de cadmiu, în raport cu acidul ricinoleic.

octilic este teoretic de aproximativ 64% din cel al acidului sebacic. Faptul se explică prin aceea că, la timpi foarte scurți de reacție, transformarea chimică nu depășește decît în proporție redusă faza în care se formează produșii de temperatură joasă, care sînt acidul 10-hidroxidecanoic și 2-octanona (schema VIII).

Excesul de alcool octilic brut față de acidul sebacic se datorește conținutului mare de 2-octanonă, în cantități corespunzătoare acidului 10-hidroxidecanoic neconvertit.

În partea a doua a lucrării, autorii au cercetat dependența conversiei ricinoleatului alcalin de concentrația catalizatorului, în cazul reacției conduse în condiții de alcalinitate redusă (22% alcalinitate liberă față de acidul ricinoleic) în proces continuu, în micropilot. În toate determinările s-a realizat un timp de reacție de 25 min. Conversiile s-au determinat pentru concentrațiile în CdO, raportate la acidul ricinoleic, de 0,5, 1,0, 1,5 și 2,0%. Rezultatele se dau în figura 2.

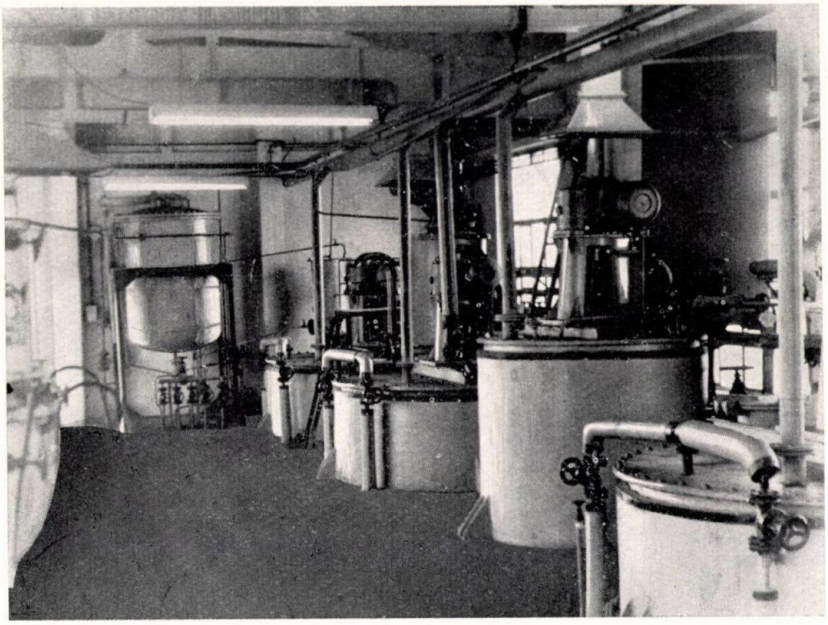


Fig. 3. Un aspect de la instalația pentru fabricarea acidului sebacic — Fabrica SIN.

CONCLUZII

Din cele arătate rezultă următoarele concluzii:

Conversia acidului ricinoleic (ulei de ricin) în acid sebacic, în sistem continuu, la presiune ordinară în reactor tubular, prezintă avantaje față de sistemul clasic practicat în sistem discontinuu sau continuu, cu presiune în autoclave.

În lucrarea de față s-au arătat rezultatele obținute prin variația unor parametri. Dintre parametrii studiați, cei mai importanți sînt: timpul de reacție și excesul de alcalii.

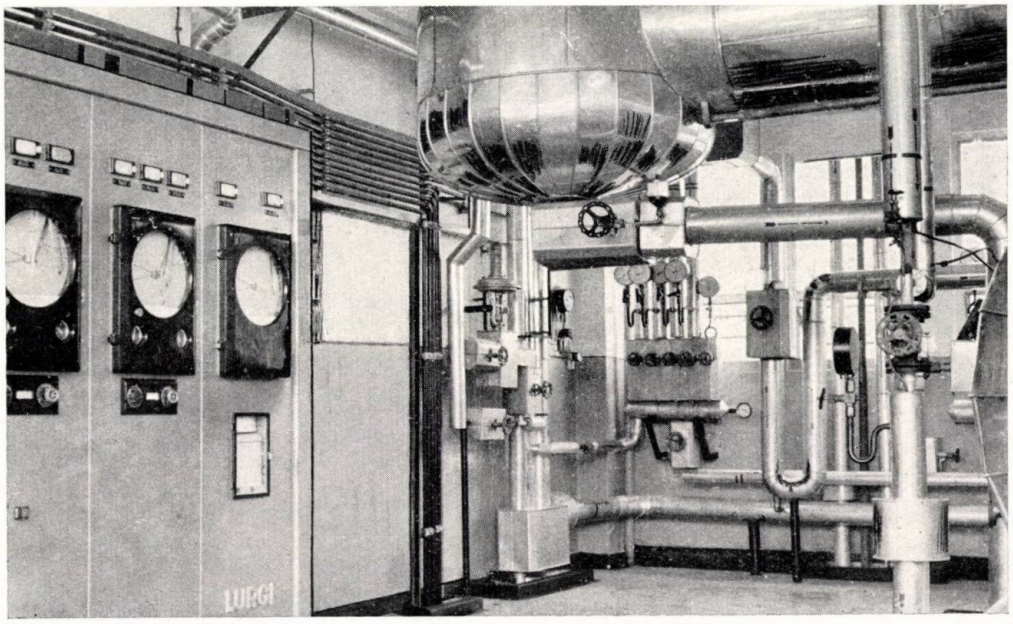
Conducerea reacției în prezența unui mare exces de vapori de apă supraîncălziti compensează substanțial faptul că în sistemul continuu fără presiune nu se pot utiliza excese mari de alcalii, specifice sistemelor discontinue sau continue sub presiune.

Caracteristic pentru conversia acidului ricinoleic în acid sebacic, în sistem continuu fără presiune, este faptul că se prelucrează soluții diluate (25—30%) de săpun care nu admit excese mari de alcalii.

Lucrarea de față prezintă prima parte a cercetărilor efectuate, urmînd ca într-o comunicare viitoare să se menționeze posibilitățile practice de realizare a unor conversii îmbunătățite, pe baza rezultatelor obținute în micropilot.

Bibliografie

1. Fuchs, W. și Moritz, N. Elektrochemische Synthese von Dikarbonsäuren. În: Fette-Seifen-Anstrichmittel, nr. 11, noiemb. 1957, p. 1124.
2. A. P. 2837365, 1958.
3. Parera, J. și Naudet, M. Sur la préparation des diacides par ozonolyse oxidante des acides gras monoinsaturés. În: Rev. fr. des corps gras, nr. 4, apr. 1960, p. 189.
4. Paquot, C. La lipochimie et les diacides aliphatiques supérieurs saturés. În: Oleagineux, **12**, nr. 1, ian. 1958, p. 179.
5. Steadman, T. R. și Peterson, J. O. În: Rev. fr. des corps gras, nr. 11, noiemb. 1956, p. 782.
6. Ackman, R. D., Linstead, P., Wakefield B. J. și Weedom, B. C. L. Organic reactions in strong alkalis I. În: Tetrahedron, **8**, nr. 3, mart. 1960, p. 221.
7. Dytham R. A. și Weedom, B. C. L. Organic reactions in strong alkalis II. În: Tetrahedron **8**, nr. 3, mart. 1960, p. 239.
8. Nenițescu, C. D. Tratat elementar de chimie organică, I, ed. 1956, p. 635—636.
9. Ansell, M. F. și Weedon, B. C. Reactions of the fatty acides and their derivatives, in alkalis. În: Ind. Chemist, nr. 2, febr. 1964, p. 70.
10. Gavăt, I. și Ciolan, I. În: Rev. Chim., **12**, nr. 12, dec. 1961, p. 708.

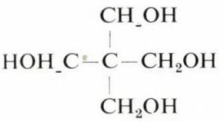


Tablou de comandă al secției de alcooli grași — Combinatul chimic—Borzești.

Edith Paltin şi Elena Teodoru

SINTEZA PENTAERITRITEI ŞI UTILIZĂRILE EI

Pentaeritrita (tetrametilolmetan sau 2,2′-dimetilolpropan) [1, 2] este un alcool tetravalent a cărui structură constă în patru grupări metilol (CH_2OH) aranjate în jurul unui singur atom de carbon:



Din punctul de vedere al fabricaţiei, pentaeritrita se obţine din materii prime provenite din chimizarea petrolului sau a gazelor naturale.

Pentaeritrita* se obţine prin condensarea a 1 mol de acetaldehidă cu 4 moli formaldehidă, fiind pînă de curînd cel deal doilea mare consumator de formol din lume. Formolul utilizat în sinteză se produce prin oxidarea parţială a hidrocarburilor, în U.R.S.S. se utilizează în special butan. În acest procedeu se obţine ca produs secundar şi acetaldehida. Producţia acetaldehidei se bazează în cea mai mare parte pe conversia alcoolului etilic sintetic (60%), o mică parte se obţine din acetilenă sau din fermentarea alcoolului.

În ţara noastră pentru fabricarea pentaeritritei se utilizează formaldehida obţinută prin oxidarea parţială a gazului metan; acetaldehida rezultă din acetilena produsă la cracarea gazului metan.

Prin nitrarea sa, pentaeritrita a intrat prima oară în domeniul produselor cu aplicaţii practice. Tetranitratul — pentrita este un exploziv puternic, care, singur sau în amestec cu alţi explozivi, are o sensibilitate foarte mare şi a fost folosit în ultimii 20—30 de ani atît în scopuri militare cît şi industriale.

În prezent utilizările pentaeritritei sînt dintre cele mai variate: se foloseşte drept component la fabricarea răşinilor alchidice, pentru uleiuri sicative sintetice, acoperiri pentru podele, ciment, gumă de mestecat etc.; condensat cu produşi, ca diamine, acid adipic, acid maleic, acroleină, monoalilmaleat, formează răşini, materiale pentru electrotehnică, substanţe antioxidante la uleiuri de peşte şi altele. Mai recent esterii pentaeritritei au fost evaluaţi ca plastifianţi pentru polimerii sintetici: unii esteri sau produse de condensare cu amide sau amine sînt interesanţi şi pentru industria detergenţilor. Produşii de condensare ai pentaeritritei cu unii compuşi nesaturaţi au fost epoxidaţi găsind multiple utilizări. Cercetările din ultimul timp s-au axat pe realizarea unor materiale plastice pe bază de pentaeritrită. Dar, peste 90% din producţia mondială a pentaeritritei [2] se utilizează la fabricarea răşinilor (mai ales de tip alchid), pentru prepararea esterilor colofoniului şi, în general, la acoperiri de suprafaţă.

Sinteza pentaeritritei

Pentru prepararea pentaeritritei se realizează o condensare alcalină a acetaldehidei cu formaldehidă. Această reacţie are loc în două trepte:

— primul stadiu este o condensare aldolică în prezenţă de alcalii cu formarea pentaeritrozei:

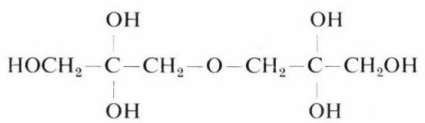
$$CH_3CHO + 3HCH{:}O \overset{OH^-}{\rightleftharpoons} C(CH_2OH)_3CH{:}O \qquad (a)$$

— al doilea stadiu este o reacţie de oxidoreducere de tip Canizzaro, cu formarea monopentaeritritei:

$$C(CH_2OH)_3CHO + HCHO \overset{OH^-}{\rightleftharpoons} C(CH_2OH)_4 + HCOOH \qquad (b)$$

În condiţiile reacţiei au loc ambele faze, fără izolarea intermediară a pentaeritrozei.

Reacţiile secundare care ar putea avea loc sînt polimerizări ale formaldehidei la polioximetilenă şi care cer condiţii similare. Alţi produşi secundari în cantităţi variabile sînt substanţe hidroxilate şi eteri. În cantităţi mai mari apare aproape întotdeauna ca produs secundar dipentaeritrita cu structura:



Formarea dipentaeritritei şi a polieterilor superiori (polipentaeritrită) se poate baza pe existenţa unui echilibru între acroleină şi aldehidă β-hidroxipropionică. Mecanismul acestei reacţii a fost stabilit astfel [1]:

$$CH_2CHO + HCHO \overset{OH^-}{\rightleftharpoons} CH_2CH \cdot CH_2OH \qquad (1)$$

$$CH_2CH \cdot CH_2OH \rightleftharpoons CH_2{:}CH \cdot CHO + H_2O \qquad (2)$$

$$CH_2{:}CH \cdot CHO + HOCH_2CH_2CH{:}O \rightleftharpoons O(CH_2CH_2CHO)_2 \qquad (3)$$

$$O(CH_2CH_2CHO)_2 + 6HCHO + 2OH^- \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons O[CH_2C(CH_2OH)_3]_2 + 2HCOO^- \qquad (4)$$

Prin reacţii similare se formează şi eterii superiori (polipentaeritrita), cantitatea rezultată fiind dependentă de condiţiile de reacţie.

În timpul sintezei se mai pot forma şi alţi produşi secundari, de exemplu, prin reacţia polioximetilenei şi acetaldehidei şi prin reducerea grupărilor carbonilice; de asemenea, uneori poate să apară un amestec complex de formali liniari şi ciclici.

Însoţitorii identificaţi în cantităţi mari sînt întotdeauna polieterii.

Formaldehida în exces reacţionează conform unei reacţii de tip Canizzaro:

$$2HCH{:}O + NaOH \rightleftharpoons CH_3OH + HCOONa\,.$$

Această reacţie are loc în proporţie mare cînd, din anumite motive, sinteza pentaeritritei este inhibată.

* Pentaeritrita se obţine şi prin condensarea unei molecule de crotonaldehidă cu opt molecule de formaldehidă, sau din hidrocrilaldehidă sau aldol cu formaldehidă.

Modul de lucru

Produsul brut ca şi pentaeritrita tehnică este o substanţă cristalină, alb-gălbuie, cu punct de topire ridicat. Produsul pur, obţinut prin recristalizarea produsului brut, se topeşte la peste 260°C.

Impurităţile organice (polieterii) şi anorganice (sărurile de sodiu şi calciu) au ca efect o scădere însemnată a punctului de topire. Îndepărtarea acestora din produsul brut se realizează cu mari pierderi. Ca urmare, pentru obţinerea pentaeritritei de calitate corespunzătoare şi cu randamente care să permită o fabricaţie rentabilă, se impun condiţii deosebite atît materiilor prime cît şi procedeului tehnologic.

Ca agenţi de condensare s-au studiat hidroxizii de calciu, de sodiu, de bariu, de potasiu, oxidul de magneziu, carbonatul de calciu, hidroxidul de tetrametilamoniu şi unele răşini schimbătoare de ioni de tip anionic. Dintre aceştia, pe baza unor considerente tehnice, tehnologice şi economice, pînă în prezent în practica industrială au rămas mai ales hidroxidul de calciu şi hidroxidul de sodiu sau un amestec al acestora.

Fazele de lucru în majoritatea experienţelor care s-au realizat au fost următoarele:

a) Condensarea acetaldehidei cu formaldehida în soluţie apoasă în mediu puternic alcalin sub o agitare puternică.

b) Neutralizarea excesului de alcalii pînă la un *p*H adecvat.

c) Îndepărtarea calciului prin precipitare în cazul folosirii $Ca(OH)_2$ ca agent de condensare. S-au utilizat acid sulfuric, acid formic, acid oxalic sau carbonat de sodiu.

d) Filtrarea soluţiei pentru separarea sării de calciu insolubile.

e) Tratarea amestecului de reacţie cu NaOH pentru eliminarea urmelor de formalde. idă printr-o reacţie de tip Canizzaro.

f) Neutralizarea hidroxidului cu un acid pînă la *p*H = 7—8.

g) Concentrarea soluţiei apoase în vacuum pînă la un anumit volum (se utilizează densitatea soluţiei care se concentrează ca mijloc de control).

h) Cristalizarea din soluţia concentrată timp de 24—60 de ore la 5°C.

i) Filtrarea sau centrifugarea cristalelor de pentaeritrită.

j) Reciclarea apelor-mame primare şi apoi a celor secundare.

k) Uscarea pentaeritritei brute în curent de aer la 40—50°C.

l) Purificarea prin spălare sau recristalizare.

Materiile prime

Se utilizează formolul de 29—40%. O condiţie necesară este ca formaldehida să nu conţină decît maximum 1% metanol. Cînd metanolul depăşeşte 7% în conţinut, reacţia este complet inhibată. În lucrările noastre s-a utilizat formaldehidă de diferite concentraţii (32, 37 şi 40%) şi de două provenienţe: formaldehidă provenită prin oxidarea gazului metan, corespunzătoare, şi formaldehidă de la distileriile de lemn, cu un conţinut de alcool metilic de circa 10%. De asemenea, unele şarje-etalon s-au lucrat cu *p*-formaldehidă. Rezultatele au confirmat unele indicaţii din literatura de specialitate. Formaldehida obţinută prin oxidarea hidrocarburilor a permis obţinerea unor randamente bune într-un produs corespunzător calitativ (70% şi p.t. = 250°C). *p*-formaldehida a permis sinteza unui produs cu un conţinut mare în monopentaeritrită (99,2%) Utilizat sub această formă, se produce în reacţie o depolimerizare a *p*-formaldehidei însoţită de o considerabilă absorbţie de căldură. Aceasta compensează exotermicitatea procesului, reduce necesitatea răcirii şi uşurează controlul.

Formaldehida cu conţinut mare în metanol a inhibat complet desfăşurarea reacţiei, şi la un număr destul de mare de şarje

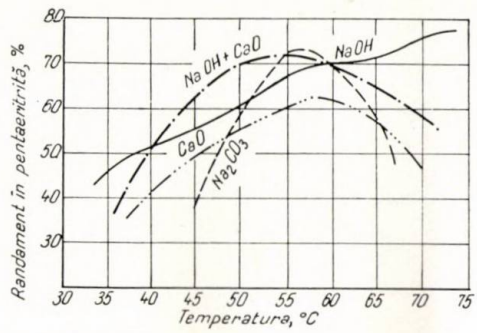


Fig. 1. Influenţa agenţilor de condensare asupra randamentului total în pentaeritrită la diferite temperaturi: raport molar 5:1; timp de reacţie 2 h; agent de condensare 0,6—0,7 moli.

experimentale rezultatele au fost necorespunzătoare. Unii autori afirmă că criteriul pentru o formaldehidă de înaltă reactivitate este transmisia luminii. Un material care permite o transmisie de 80—85% pentru 320 mμ creează posibilitatea reducerii temperaturii de reacţie pînă la circa 30°C, ceea ce asigură obţinerea unui produs final de bună calitate.

Acetaldehida se introduce în reacţie sub formă de soluţie, cu o concentraţie de 20—30%. În literatura de specialitate s-a menţionat şi utilizarea vaporilor de acetaldehidă, dar aceasta complică procedeul şi aparatura.

Ca agenţi de condensare s-a lucrat cu hidroxid de calciu, hidroxid de sodiu, carbonat de calciu şi un catalizator mixt format din amestecul de hidroxizi.

Studiul parametrilor de reacţie

Condiţiile de reacţie, a căror variaţie influenţează procesul de preparare a pentaeritritei, sînt destul de numeroase.

1. Tipul şi cantitatea agenţilor de condensare folosiţi

Aceştia influenţează nu numai rezultatele, dar şi condiţiile reacţiei, cerînd temperaturi şi timpi diferiţi (fig.1).

Conform reacţiei se consumă un echivalent de produs alcalin pentru fiecare 4 moli formaldehidă intrată în reacţie. Reacţia Canizzaro cere 1,5 echivalenţi alcalini pentru fiecare mol exces de formaldehidă. Excesele prea mari de alcalii cer temperaturi joase, pentru a se evita reacţii secundare şi randamente scăzute.

Procedeele mai noi folosesc doar 10% exces faţă de cantitatea necesară.

În tabela 1 este redată acţiunea CaO şi NaOH asupra randamentelor în pentaeritrită.

2. Metode de adiţie

Lucrările iniţiale de preparare a pentaeritritei au adăugat la şlamul de var amestecul celor două aldehide. O primă observaţie a lui W o l f r a m, referitoare la importanţa diluării soluţiei, a permis ridicarea randamentului cu 10—14%.

O altă constatare, şi anume o reducere a reacţiilor secundare prin adăugarea treptată a acetaldehidei care trebuie să se afle în concentraţii mici în tot timpul reacţiei, a schimbat tehnologia. Acetaldehida se adaugă în sistem sub agitare şi se controlează să nu apară supraîncălziri prin concentrări locale.

Tabela 1

INFLUENŢA NATURII CATALIZATORILOR * ASUPRA RANDAMENTELOR ÎN MONOPENTAERITRITĂ

Experienţa, nr.	1	2	3	4	5	6	7
CaO, kg	20	16,2	8	7	4,7	2	—
NaOH, kg	—	6,8	15	16	18,4	20	25
Randament în monopentaeritrită, %	62,3	65,9	72,1	65	74	67,1	76,4
Randament total, %	67,7	84	80,8	87,5	83,5	77,50	83,3

* S-a lucrat cu raport molar aldehide 5/1, diluţie 12/1, temperatură de adiţie 20—22°C, temperatură de reacţie 50—55°C.

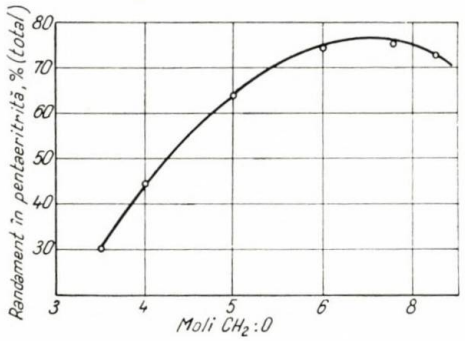


Fig. 2. Influenţa raportului molar CH_2O/AcH asupra randamentului: agent de condensare 0,62 moli; temperatura de reacţie 48—50°C; timp de reacţie 2,5 h.

O variaţie a acestei metode constă în adiţia simultană a acetaldehidei şi agentului de condensare, $Ca(OH)_2$, dar cere o riguroasă conducere a operaţiei şi un control atent al *p*H-ului.

Lucrările preparative realizate în laboratorul nostru, precum şi în instalaţia-pilot au decurs pe două variante: adăugarea CaO sau a altor agenţi de condensare sub formă lichidă sau în soluţie, sau adiţionarea treptată a acetaldehidei-soluţie, la amestecul din reactor format din formaldehidă şi var în diluţia corespunzătoare.

3. *Raportul molar între reactanţi*

Importanţa raportului molar şi îndeosebi a concentraţiei de formaldehidă este dată de însăşi reacţia de condensare care poate fi însoţită de numeroase reacţii secundare.

În lucrările din laborator s-a pornit de la raportul stoechiometric de 4 moli formaldehidă la 1 mol acetaldehidă. Menţinînd constante temperatura şi timpul de reacţie, variaţia în randament a pentaeritritei rezultă din figura 2.

În tabela 2 se indică cele mai bune rezultate obţinute cînd s-au variat atît temperatura cît şi timpul de reacţie, funcţie de raţia molară şi păstrînd constante diluţia şi agentul de condensare.

Concluziile lucrării efectuate au determinat alegerea, ca optime, a raporturilor de 4,5/1 pînă la 5,5/1 formaldehidă faţă de acetaldehidă. Problemele care intervin sînt legate de dificultăţile pe care le dă un exces de formol rămas în amestecul de reacţie. Acesta trebuie distrus pentru a se obţine un produs finit de bună calitate. Folosirea unor concentraţii mari de formol pînă la 10 moli permite efectuarea reacţiei la temperaturi joase, şi acesta se elimină printr-o distilare a excesului de formaldehidă după acidularea soluţiei. Se obţine pentaeritrită pură, cu 97—99% monopentaeritrită, deci cu o foarte mică proporţie de produşi secundari, dar procedeul în sine nu este economic (fig. 2).

Agentul de condensare, mai des CaO, este indicat teoretic ca un echivalent molar pentru 4 moli formaldehidă. Consumul real însă este cu mult mai mare şi de aceea un exces de 10—20% este necesar, dar trebuie bine dozat pentru că promovează reacţii secundare.

În condensarea în prezenţă de NaOH, controlul temperaturii şi răcirea automată, precum şi distrugerea formaldehidei înainte de cristalizare sînt absolut necesare.

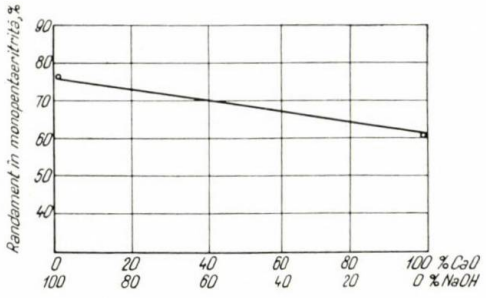


Fig. 3. Variaţia randamentului în monopentaeritrită, funcţie de amestecul de catalizatori.

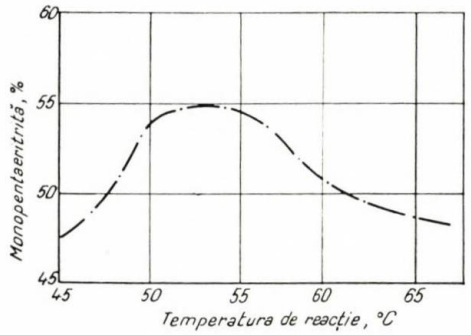


Fig. 4. Variaţia randamentului în monopentaeritrită, cu temperatura: raport molar 5:1; timp de reacţie 4 h; catalizatori.

4. *Timpul şi temperatura de reacţie*

Aceşti parametri au o foarte mare importanţă în sinteza pentaeritritei, reacţie foarte exotermă. De temperatura care se menţine în timpul adăugării reactanţilor (perioada de adiţie), în prima perioadă a reacţiei (pînă la apariţia culorii) şi apoi în timpul perfectării reacţiei, depind randamentul în produs finit şi puritatea pentaeritritei (proporţia de produşi secundari).

Temperatura aleasă depinde de natura şi proporţia agenţilor de condensare, de concentraţia molară a reactanţilor, precum şi de diluţia soluţiei, de procedeul tehnologic ales etc. (fig. 1 şi 4).

Autorii consideră că pentru un raport molar de 5/1 între reactanţi, de 0,63 moli CaO şi la o diluţie de 20% soluţie apoasă a aldehidelor, se obţin cele mai bune randamente în monopentaeritrită la o temperatură de adiţie de 20—30°C şi la o temperatură de reacţie de 50—65°C. Timpul de adăugare a varului depinde de menţinerea temperaturii între limitele alese şi este funcţie de agitare şi sistemul de răcire.

Timpul de reacţie este şi el funcţie de apariţia culorii galben-brună, care este indicativă pentru mersul reacţiei. Are loc o reacţie care se caracterizează printr-o ridicare bruscă de temperatură, urmată imediat de schimbarea culorii. După acest moment, durata nu mai influenţează decît într-o mică măsură randamentul.

Tabela 2

REZULTATELE UNOR ŞARJE CU $Ca(OH)_2$

Raport molar CH_2: O/CH_3HO, moli	Temperatură de adiţie, °C	Temperatură de reacţie, °C	Timp de adiţie acetaldehidă, h	Timp de reacţie, h	Randament monopentaeritrită, %	Total, %
6/1	25	45	1 1/2	2 1/2	74,8	71,3
5/1	20	50	2	4	62,3	67,7
4/1	22	48	2	3	57,2	50,1
3,5/1	22	48	2	3	45,1	30

5. Controlul pH-ului

Reglarea adiţiei agentului de condensare alcalin se poate face şi printr-o automatizare a controlului *p*H-ului. Este bine ca acesta să se menţină între 9,0 şi 9,5. În reacţiile în care varul a fost introdus de la început, după adăugarea acetaldehidei se realizează o tamponare a reacţiei cu un acid organic care să permită menţinerea *p*H-ului la circa 9,0. Paralel, aceşti acizi formează cu calciul săruri solubile care reduc tendinţa formaldehidei de a da reacţii secundare de condensare sau polimerizare.

6. Concentrarea şi cristalizarea pentaeritritei

În cea de-a doua fază, reacţia Canizzaro, cînd pentaeritroza se reduce la alcoolul corespunzător, se consumă excesul de formaldehidă şi se formează formiaţi. Atît formiaţii cît şi formaldehida au efecte nefavorabile asupra cristalizării pentaeritritei.

Pentru obţinerea unor randamente mai bune şi a unui produs cu conţinut mai mare în monopentaeritrită se pot folosi mai multe metode:

— catalizarea reacţiei cu nichel-Raney sau cu săruri de cupru (oxalat, oxid) în timpul reacţiei iniţiale sau în faza finală;

— hidrogenarea pentaeritrozei din soluţia brută la temperatura camerei;

— precipitarea calciului cu eliminarea chiar şi a urmelor (cu acid oxalic, carbonat de sodiu etc.);

— tratarea soluţiei filtrate cu hidroxid de sodiu pentru distrugerea formaldehidei;

— distilarea formaldehidei din amestecul de reacţie;

— îndepărtarea formolului sau esterilor săi prin distilare azeotropă;

— extracţia acidului formic şi a altor esteri cu fosfaţi de alchil sau acetat de etil;

— îndepărtarea produselor organice care colorează produsul prin tratarea cu perhidrol înaintea evaporării.

Calitatea pentaeritritei

Două aspecte sînt hotărîtoare în aprecierea calităţii pentaeritritei tehnice din fabricaţia industrială; conţinutul în monopentaeritrită în detrimentul polimerilor (di, tri etc.) şi conţinutul în cenuşă, respectiv sărurile metalice. Indicaţiile sînt date prin determinarea punctului de topire a conţinutului în monopentaeritrită (metoda benzol) şi a procentului de cenuşă.

Fabricarea răşinilor sintetice pe baza acestui produs cere o pentaeritrită de bună calitate. În tabela 3 se dau cîteva date analitice ale produselor preparate în laborator cu corespondenţele lor între punctul de topire şi conţinutul în monopentaeritrită.

Lucrări pentru utilizarea pentaeritritei

Pentaeritrita este un polialcool, care alături de glicerină şi sorbită oferă o largă posibilitate de utilizări (fig. 5). Pentaeritrita are avantajul de a poseda patru grupări hidroxilice de egală reactivitate, fiind grupări primare şi fără împiedicări sterice. În reacţiile cu acizi bibazici şi acizi monobazici, numai un exces de 10% polialcool permite obţinerea unor produse cu aciditate relativ scăzută.

Peliculele obţinute din răşinile alchidice pe bază de pentaeritrită au o uscare rapidă şi o durabilitate mare. Cele pe bază de uleiuri sicative sintetice cu pentaeritrită se caracterizează printr-un luciu excelent, flexibilitate, duritate şi durabilitate. Funcţionalitatea ridicată a pentaeritritei faţă de glicerină permite formarea de uleiuri sicative (ca cel de in) din semisicative, cum este uleiul de floarea-soarelui.

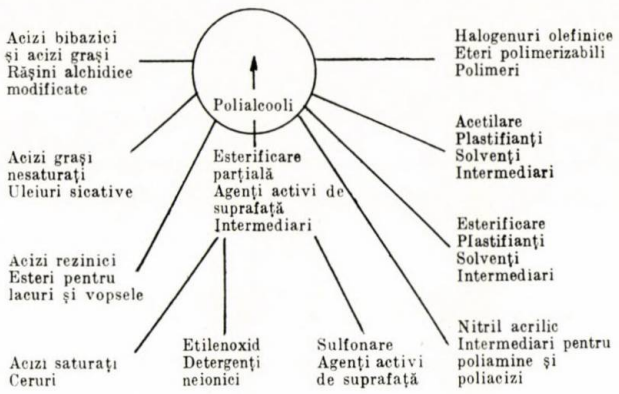


Fig. 5.

Esteri plastifianţi

Esterii pentaeritritei cu acizii alifatici din seria grasă au fost propuşi şi evaluaţi ca plastifianţi pentru polimeri şi răşini sintetice şi îndeosebi pentru răşini vinilice. Se pot prepara formolii, acetalii şi esterii cu acizi C_5-C_{12}.

În tabela 4 se dau cîteva dintre experienţele realizate prin esterificarea pentaeritritei luată în exces de 10% cu acizii sintetici C_6-C_9 proveniţi din oxidarea hidrocarburilor parafinice.

Esterii pe bază de pentaeritrită sînt indicaţi ca componenţi ai buchetelor de plastifianţi. Evaluările făcute în laborator pentru stabilirea eficienţei lor au verificat că aceştia conferă răşinilor vinilice caracteristici foarte bune fizico-mecanice şi electrice, o bună flexibilitate la temperaturi scăzute, precum şi capacitate de lubrifiere şi o bună dispersie a pigmenţilor şi ingredienţilor.

Agenţi activi de suprafaţă

Produsele provenite din condensarea polialcoolilor şi altor substanţe polioxilate cu acizi graşi, fenoli etc. sînt agenţi tensioactivi în care se poate varia raportul dintre hidrofilie şi hidrofobie. Aceste combinaţii pot fi emulgatori şi agenţi de dispersie; adăugaţi în cantităţi mici la săpunuri şi detergenţi anionactivi le îmbunătăţesc mult acţiunea. Sînt utilizaţi, de asemenea, ca muianţi lubrifianţi, stabilizatori. Sînt solubili în solvenţi oxigenaţi, aromatici, halogenaţi şi uneori în uleiuri minerale.

În laborator s-au preparat produse de condensare a pentaeritrolului în două variante de structură:

a) esterificarea directă cu 1—2 echivalenţi de acizi în prezenţă de zinc pulbere sau staniu fin divizat, în atmosferă de

Tabela 3

CARACTERISTICILE UNOR ŞARJE DE PENTAERITRITĂ

Experienţa, nr.	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*
Punct de topire, °C	209*	220*	235	236	245—246	245	250	252	252
Conţinut în monopentaeritrită, %	76,30	81,74	83,20	86,90	87,7	90,4	97,36	98,91	99,23
Cenuşă, %	—	—	—	—	—	—	0,12	0,10	0,13
Umiditate, %	—	—	—	—	—	—	—	0,03	0,03

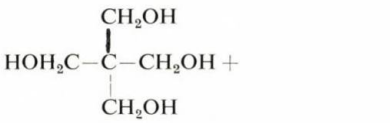
* Produs brut.

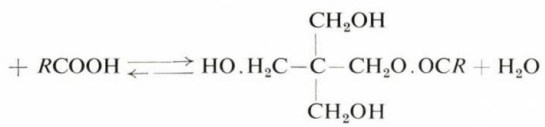
Tabela 4

OBȚINEREA ESTERILOR—PLASTIFIANȚI CU PENTAERITRITĂ

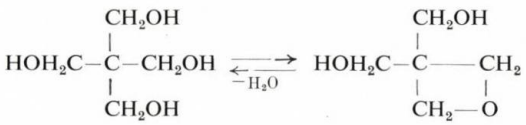
Experiența, nr.	1	2	3	4	5	6	7
Catalizator	H_2SO_4	Acid benzen-sulfonic	Acid *p*-toluen-sulfonic	Zn pulbere	CuO	Sn fin divizat	$ZnCl_2$
Condiții de reacție	xilen 130°C	xilen 140°C	xilen 140°C	vacuum 90°C	vacuum 90°C	atm CO_2, 180°C	atm CO_2, 180°C
Randament, %	81	92	91	89	85	83	85

CO_2 la 180—190°C. S-au obținut randamente bune (85—95%) la un timp de reacție scăzut (șase ore):

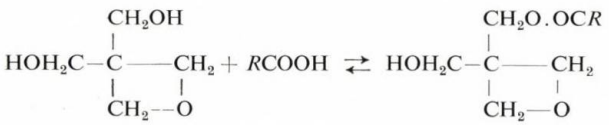




b) În a doua variantă s-a făcut inițial o eterificare internă a perhidrolului în prezență de catalizatori de deshidratare și cu îndepărtarea apei de reacție:



Substanța rezultată a fost esterificată la o grupare OH liberă cu acizi grași sintetici, fracțiunile $C_{13}—C_{16}$ și $C_{16}—C_{18}$, $C_{18}—C_{20}$ și $C_{20}—C_{24}$:



Produsele rezultate au aciditate liberă maximum 5—7 mg KOH și prezintă o consistență solidă, ceroasă, de culori variind între galben și brun.

S-au preparat în continuare produsele de condensare între pentaeritrol și amida acizilor $C_{13}—C_{18}$, în prezență de staniu fin divizat.

O parte a produselor sintetizate pe bază de pentaeritrită au fost sulfatate și neutralizate la grupările OH rămase libere. Dintre toți compușii evaluați (și cu alți polialcooli) esterii pentaeritritei modificați sau sulfatați au prezentat cele mai bune rezultate, ca putere detergentă, putere de emulsionare și alte caracteristici.

Uleiuri sicative

O altă grupă de lucrări realizate în laboratoarele noastre a urmărit obținerea de uleiuri sicative prin transformarea uleiurilor semisicative (floarea-soarelui, soia, bumbac) din trigliceride în poliesterii acizi'or nesaturați corespunzători cu polialcooli, ca pentaeritrita sau sorbitolul obținut pe cale electrolitică.

S-au obținut uleiuri sicative sintetice prin esterificarea pentaeritritei cu acizi grași proveniți din uleiul de floarea-soarelui, din uleiul de bumbac și din uleiul de in. Acizii au fost obținuți prin scindarea acidă a săpunului obținut la saponificarea uleiurilor.

Din 0,920 kg acizi, 0,150 kg pentaeritrită, 0,010 kg staniu pulbere drept catalizator s-a obținut la circa 180°C în 10 ore un pentol de floarea-soarelui, cu calități sicative deosebit de bune.

În aceleași condiții s-a obținut pentolul de in, care în prezență de sicativ și a unui curent de bioxid de carbon este încălzit la 250°C până la o viscozitate de circa 16 cP. Se obține un produs cu calități sicative similare uleiului de tung.

Din acizii corespunzători uleiului de bumbac și pentaeritritei s-a obținut un ulei cu uscare mai lentă, dar cu proprietăți deosebite în ceea ce privește rezistența peliculelor la îmbătrînire.

Alte lucrări s-au ocupat de reesterificarea uleiului de floarea-soarelui cu pentaeritrită. S-a făcut să reacționeze:

ulei de floarea-soarelui	173,0 g;
pentaeritrită	27,0 g;
oxid de calciu	1,4 g.

S-a încălzit inițial la 120°C, apoi la 180°C, și în a treia perioadă la 225°C. Perfectarea reacției s-a făcut la 240—250°C.

Concluzii

Cercetările efectuate pentru sinteza pentaeritritei s-au axat îndeosebi pe realizarea unui produs care să corespundă din punctul de vedere al conținutului în monopentaeritrită și a impurităților anorganice (cenușă). Lucrările continuă și pe linia altor valorificări ale pentaeritritei, îndeosebi ca plastifianți și stabilizatori ai polimerilor sintetici.

Bibliografie

1. Courley, S. și col. ab. În: J. Oil and Colour Chemists' Assoc. **40**, 1957, p. 247—270.
2. Arnold, M. H. M. și Seaborne, P. R. În: Ind. Chemist, nr. 10, oct. 1952, p. 435.
3. Peters, M. S. și Grünn, J. A. În: I.E.C. **47**, nr. 9, sept. 1955, p. 1 710.
4. Selkind, M. și colab. În: I.E.C. **50**, nr. 8, aug. 1958, p. 1 107.
5. Drimberg, A. I. Tehnologia substanțelor care formează pelicule. Moscova, 1948.
6. Bardan, N. În: Chim. Ind. **33**, nr. 2, febr. 1935, p. 297—306.

ASUPRA STABILITĂŢII HIDROCARBURILOR AROMATICE CONDENSATE

III. EVIDENŢA POLAROGRAFICĂ A INTERACŢIUNII ÎNTRE SISTEMELE DE ELECTRONI σ ŞI π

V. E. Sahini

Într-o lucrare anterioară [1] a fost definit un criteriu al stabilităţii hidrocarburilor aromatice condensate, care se bazează pe ipoteza că factorul determinant este geometria distribuţiei ciclurilor benzenice în plan. S-a introdus cu această ocazie termenul de structură-limită perfect aromatică spre a desemna structura-limită fără legături lungi în care toate ciclurile corespund la alternanţa regulată a legăturilor σ şi π caracteristică schemelor Kekule ale benzenului. Această structură este invariantă la toate operaţiile de simetrie ale grupei punctuale la care aparţine molecula [2]. În prezenta lucrare se urmăreşte evidenţa polarografică a acestui factor geometric.

I. Studiul reducerii hidrocarburilor aromatice şi a altor sisteme conjugate la suprafaţa catodului de mercur picător a fost început de Wawzonek şi Laitinen [3] în 1942 şi continuat de Hoijtink [4], Bergman [5] şi alţii. Maccoll [6], Lyons [7] şi Peover [12] au arătat că între valoarea energiei celei mai joase orbitale moleculare neocupate, capabilă să accepte doi electroni, şi potenţialul jumătăţii primei trepte polarografice există o relaţie aproximativ liniară. Pullman şi Berthier [8] au sugerat că acest potenţial şi datele spectrale s-ar găsi în strînsă corelaţie, fapt confirmat de Watson şi Matsen [9]. Tot Matsen a discutat rezultatele experimentale folosind teoria cîmpului autocoerent şi a arătat că moleculele hidrocarburilor aromatice condensate au frecvenţa minimă din spectrul electronic, energia de ionizare şi afinitatea aparentă pentru electron funcţie liniară de energia orbitalei moleculare celei mai înalte ocupate şi a celei mai joase libere [10]. Aceste rezultate sugerează existenţa unor relaţii liniare între alte mărimi, a căror corelaţie cu afinitatea pentru electron a fost indicată într-o lucrare anterioară [1] şi care vor fi prezentate în cele ce urmează.

II. S-a arătat că reducerea polarografică a hidrocarburilor nesaturate decurge după un mecanism care cuprinde următoarele trei etape:

1. $R + e \rightarrow R^-$ (reacţie reversibilă şi care determină potenţialul procesului de reducere).
2. $R^- + e \rightarrow R^{2-}$ (reacţie ireversibilă).
3. $R^{2-} + 2H_2O \rightarrow RH_2 + 2OH^-$ (reacţie ireversibilă, lentă).

În cazul hidrocarburilor aromatice, etapa reversibilă determinantă a potenţialului constă în adiţia a doi electroni [6].

Potenţialul reversibil E depinde de variaţia entalpiei ΔH şi a entropiei ΔS a procesului prin relaţia:

$$-nFE = \Delta H - T\Delta S,$$

iar ΔH este o măsură a energiei necesare pentru a plasa unul sau doi electroni pe orbitala moleculară liberă cu cea mai mică energie, deci reflectă direct afinitatea pentru electron a moleculei. Vom presupune atunci că potenţialul jumătăţii de treaptă polarografică şi afinitatea pentru electron sînt legate printr-o relaţie liniară, fapt bine verificat de datele trecute în figura 1 (s-au folosit valorile date de Bergman [5] pentru potenţialele jumătăţii de treaptă polarografică şi cele date de Matsen [10] referitoare la afinitatea pentru electron).

III. Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat că folosirea criteriului structurii-limite perfect aromatice permite stabilirea următoarei formule pentru calculul energiei de delocalizare D (în unităţi β):

$$D = 1{,}75n - 0{,}15a + 0{,}25 \quad (I)$$

în care n este numărul de cicluri din moleculă, iar a este numărul de cicluri fără caracter perfect aromatic în structura-limită cu numărul maxim de cicluri perfect aromatice, compatibilă cu scheletul

legăturilor σ. S-a arătat de asemenea că între valorile lui a și cele ale afinității pentru electron există o dependență de proporționalitate, astfel că între potențialul E (în volți) și energia D este de presupus că există de asemenea o relație liniară. Într-adevăr se găsește că pentru acene această relație este:

$$E = -0{,}23D + 2{,}77 \qquad \text{(II)}$$

sau, folosind relația (I):

$$E = -0{,}403n + 0{,}034a + 2{,}72 \qquad \text{(III)}$$

Bergman [5] a observat că valorile E depind de numărul electronilor π din moleculă, rezultatele diferitelor serii de anelări aproximînd curbe exponențiale diferite; de asemenea că între E și frecvența primei benzi din spectrul electronic ca și între afinitatea pentru electron și energia de excitare electronică se găsesc relații liniare, însă considerînd hidrocarburile policiclice împărțite în mai multe grupări.

Tabela 1

Nr.	Hidrocarbura (0 = nucleu benzenic)	E, V		b
		experimental	calculat	
1	00	1,98	1,91	2,72
2	000	1,46	1,54	2,72
3	0000	1,135	1,18	2,72
4	00000	0,86	0,81	2,72
5	00	1,92	1,91	3,12
6	000	1,53	1,55	3,12
7	0000	1,19	1,17	3,12
8	00000	0,945	0,80	3,12
9	00^{0}_{0}	1,97	1,97	3,58
10	000^{0}_{0}	1,54	1,60	3,58
11	0000^{0}_{0}	1,205	1,23	3,58
12	00000^{0}_{0}	0,93	0,86	3,58
13	00	1,805	1,91	3,52
14	000	1,545	1,54	3,52
15	0000	1,25	1,17	3,52
16	00000	0,85	0,80	3,25
17	00	1,745	1,84	3,45
18	000	1,57	1,48	3,45

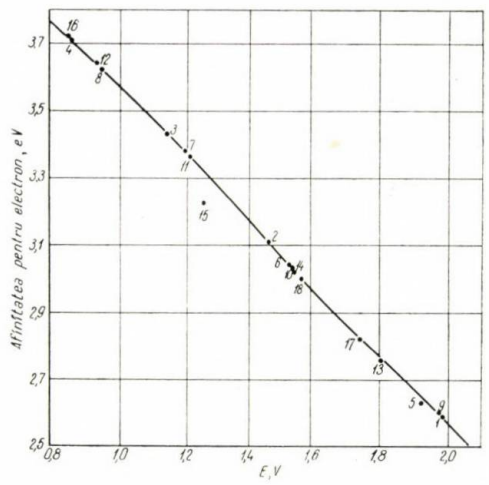


Fig. 1.

Numerele indică hidrocarburile conform tabelei 1.

Relațiile stabilite în lucrarea de față permit o reprezentare liniară a valorilor E în funcție de cîteva caracteristici simple ale moleculei, derivate din metoda legăturii de valență, însă ca și în cazul observațiilor lui Bergman, diferitele tipuri de anelări conduc la relații diferite. Astfel pentru hidrocarburile unghiulare de tipul fenantrenului se obține relația:

$$E = -0{,}403\,n + 0{,}034\,a + 3{,}12 \qquad \text{(IV)}$$

în timp ce pentru moleculele cu structura asemănătoare 1,2—7,8-dibenznaftalenului relația este:

$$E = -0{,}403\,n + 0{,}034\,a + 3{,}45 \qquad \text{(V)}$$

De remarcat este faptul că coeficientul unghiular al dreptelor $E - D$, ca și al celor $E - n$, a este același în cazul tuturor moleculelor discutate, rezultat ce se regăsește și în reprezentarea afinității pentru electron în funcție de energia de delocalizare. De aceea vom scrie în formă generală:

$$E = -0{,}403\,n + 0{,}034\,a + b, \qquad \text{(VI)}$$

în care b reprezintă termenul caracteristic modului de anelare și este indicat în ultima coloană din tabela 1. În această tabelă sînt trecute rezultatele calculate pentru o serie de molecule cu diferite tipuri de anelare și se constată o concordanță mulțumitoare între valorile potențialelor calculate și cele determinate experimental, considerate toate pozitive.

În încheiere vom releva faptul că asemenea interpretări grafice ale proprietăților electronilor din moleculele aromatice au fost folosite cu real succes în teoria orbitalelor moleculare, în cadrul așa-numitelor relații de cuplare, care conform unei teoreme demonstrate de Coulson și Rushbrooke [11] împart atomii de carbon din moleculă în două grupe, stelați și nestelați. Procedeul descris în lucrarea de față și în cele anterioare [1, 2] are caracterul unui corespondent al acestor relații, folosind modul de exprimare al teoriei legăturii de valență. În cazurile discutate unitatea folosită este ciclul benzenic, fapt în deplin acord cu înseși premisele problemei.

Bibliografie

1. Sahini, V. E. În: J. chim. phys., **59**, 1962, p. 177.
2. Sahini, V. E. În: Rev. Chim. Acad. R.P.R. **7**, 1962, p. 1 265.
3. Wawzonek, S. si Laitinen, M. A. În: J. Amer. Chem. Soc., **64**, 1942, p. 1 765, 2 365.
4. Hoijtink, G. J. și van Schooten, J. În: Rev. trav. chim. **71**, 1951, p. 1089; **72**, 1953, p. 691, 903.
   Aten, A. C., Büthker, C. și Hoijtink, G. I. În: Trans.-Faraday Soc. **55**, 1959, p. 324.
5. Bergman, I. În: Trans. Faraday Soc., **50**, 1954, p. 829; Experientia **18**, 1962, p. 46.
6. Maccoll, A. În: Nature, **163**, 1949, p. 178.
7. Lyons, L. E. În: Nature, **166**, 1950, p. 19.
8. Bullman, B., Pullman, A. și Berthier, G. În: Bull. Soc. Chim. France, **17**, 1950, p. 591.
9. Watson, A. T. și Matsen, F. A. În: J. Chem. Phys., **18**, 1950, p. 1 305.
10. Matsen, F. A. În: J. Chem. Phys., **24**, 1956, p. 602.
11. Coulson, C. A. și Rushbrooke, G. S. În: Proc. Camb. Phil. Soc., **36**, 1940, p. 193.
12. Peover, M. E. În: Nature **193**, 1962, p. 475.

Laboratorul de chimie fizică
Universitatea București

M. Zapan, M. Constantinescu, Z. Coşocaru, V. Andreescu şi G. Titiricâ

METODĂ PENTRU DETERMINAREA CONTINUĂ A DEDURIZĂRII APEI CU SCHIMBĂTORI DE IONI*

În multe ţări, instalaţiile moderne de epurare a apelor sînt în general dotate cu un număr important de aparate de măsură şi control, pentru supravegherea proceselor tehnologice. Totuşi, datorită complexităţii proceselor fizico-chimice de tratare a apei, controlul continuu nu este soluţionat în întregime. Dacă ne referim în special la urmărirea procesului de dedurizare a apei în coloanele cu ioniţi, această observaţie se confirmă, cu toate că o largă întrebuinţare în calitate de sesizoare au căpătat transductoarele de tip fotometric, potenţiometric sau conductometric, cu aparataje foarte complexe, delicate şi greu de întreţinut.

Este cunoscut faptul că activitatea unui schimbător de ioni aşezat între electrozii unui *p*H-metru este semnalată prin variaţia valorilor *p*H-ului soluţiei în care s-a introdus schimbătorul de ioni.

Dacă în stare de echilibru coeficientul de schimb este a pentru Na^+ şi H^+, aciditatea K_e a schimbătorului va fi o funcţie de a:

$$K_e = f(a).$$

Se poate determina cantitatea de ioni H^+ intraţi în soluţie fie prin titrare, fie prin măsurarea *p*H-ului, cînd se va avea:

$$K_e = f'(p\mathrm{H}).$$

Dacă schimbătorul de ioni este destul de puternic pentru a deplasa total din soluţie ionii Na^+, soluţia va deveni o soluţie de aceeaşi normalitate n de HCl, echivalentă cu soluţia iniţială n de NaCl şi *p*H-ul înregistrat va fi 1. Dacă schimbătorul de ioni este slab, incapabil de a schimba ioni H^+, soluţia iniţială de NaCl rămîne la $p\mathrm{H} = 7$. Între aceste limite s-ar putea caracteriza schimbătorul de ioni prin măsurarea *p*H-ului soluţiei în care el a fost introdus. În cele mai multe cazuri aceste cifre relative obţinute sînt suficiente, dar ele nu reprezintă decît valori aparente.

Apreciind că activitatea de schimb poate fi urmărită în mod continuu prin variaţia polarităţii şi că se poate măsura în mV, colectivul nostru a experimentat şi determinat cu succes înregistrarea în mod continuu *a efectului schimbului cationic al zonei de schimb, a stabilirii vitezei juste de curgere a apei brute* peste coloana ionică şi *înregistrarea directă a durităţii apei în diferitele zone ale coloanei.*

Metoda iniţiată este originală şi foloseşte un utilaj simplu, iar procesul de dedurizare poate fi urmărit şi de la distanţă.

Metoda experimentală

Introducînd o serie de electrozi de grafit în straturile succesive de cationit dintr-o coloană ionică şi legîndu-i la un milivoltmetru sensibil, diferenţele de potenţial formate din activitatea de schimb a ionitului în raport cu soluţia care îl străbate sînt arătate continuu de către milivoltmetru, sau chiar înscrise pe bandă de hîrtie în potenţiometre înregistratoare (fig. 1).

Trebuie subliniat că nu este necesară o sursă de curent electric în circuit ; se înregistrează numai diferenţele de potenţial apărute între cei doi electrozi în zona unde are loc schimbul de ioni în masa ionitului. Acest fenomen nu a fost semnalat pînă acum în literatura de specialitate mondială.

Prin etalonarea milivoltmetrului se poate urmări pas cu pas procesul de schimb ionic pînă la saturarea ionitului din zona de schimb respectivă [determinată de cei doi electrozi E_1 şi E_2 (fig. 1)]; apoi se trece la notarea diferenţei de potenţial E_2 şi E_3 şi aşa mai departe, pînă la completa epuizare a ionitului (electrozii E_5 şi E_6).

Distanţa dintre electrozi se poate stabili după mărimea coloanei ionice sau, eventual, se poate calcula pentru a cuprinde o anumită cantitate de ionit, cînd se tratează soluţii de concentraţii cunoscute. (Pentru calcul se pot folosi o serie de săculeţe mici de pînză umplute cu cationit şi aşezate succesiv în coloană : după trecerea soluţiei se eluează fiecare săculeţ separat şi i se determină raportul de schimb pe cale chimică.)

Introducerea de electrozi la distanţe convenite, conectaţi la un milivoltmetru, simplifică observaţiile asupra succesiunii activităţii schimbului. Dacă s-ar lega deodată cîte un milivoltmetru între E_1 şi E_2, E_2 şi E_3, E_3 şi E_4, E_4 şi E_5 E_5 şi E_6, notările concomitente în cele şase milivoltmetre ale diferenţelor de potenţial produse prin curgerea soluţiei prin coloană vor corespunde cu schema reieşită prin rezultatele analizei chimice a săculeţelor cu cationiţi, indicată de V. G. Austerweil* (fig. 2).

Polaritatea aparentă care se formează în timpul schimbului în zona de schimb într-o coloană cu ioniţi face posibilă înregistrarea unui potenţial electric între straturile succesive ale masei schimbătoare de ioni, potenţial apărut prin eliberarea de cationi de către răşina schimbătoare şi adsorbirea de alţi cationi din soluţie.

Din unele experimentări

Ipoteza noastră s-a confirmat prin rezultatele încercărilor efectuate. În mai multe coloane diferite, cu diametre de 1—4 cm, cu înălţimi de 20—80 cm, au fost aşezaţi electrozi de grafit la distanţe de 4—15 cm, după mărimea coloanei. Au fost încercate mai multe răşini schimbătoare de ioni; *toate redau cu multă exactitate efectul activităţii schimbului ionic cu înregistrări de pînă la* + 300 mV.

Au fost analizate înregistrările continue ale milivoltmetrului, notate la intervale cît mai scurte sau în mod continuu în timpul curgerii unor soluţii de $CaCl_2$, sau chiar apă dură de conductă cu debite de circa 50—60 ml/h şi uneori cu mult mai mult. În acelaşi timp s-au luat probe pentru determinarea pe cale analitică a prezenţei ionilor Ca^{2+} în eluat. Din încercările

* Lucrare prezentată la Sesiunea republicană de chimie de la Iaşi, din 28—31 mai 1964.

* Austerweil, G. V. Les échangeurs d'ions. În: Génie chimique, **80**, nr. 3, 1958.

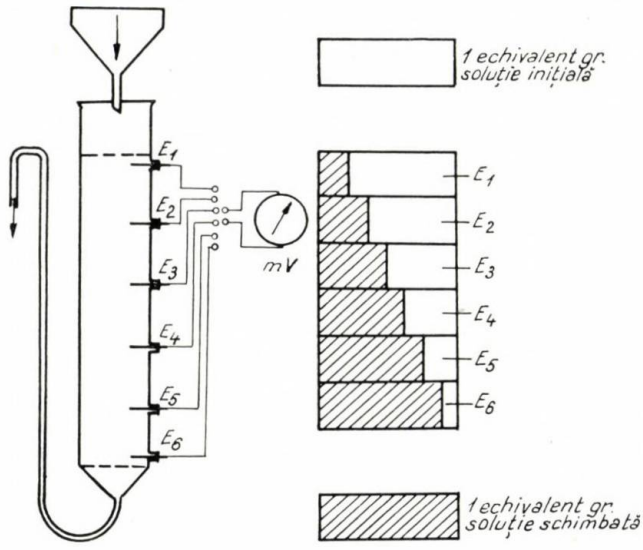


Fig. 1. Coloană ionică prevăzută cu electrozi pentru înregistrarea potențialului electric care se formează prin efectul schimbului de ioni.

Fig. 2. Compoziția unei coloane cu schimbători de ioni după trecerea soluției.

efectuate se prezintă cele mai caracteristice. Peste Amberlite IR—120 (4,63 g) s-a trecut timp de 30 ore o cantitate de 3 930 ml soluție $CaCl_2$, cu 3,44 mval $Ca^{2+}/1$ (adică cu o duritate de circa 9,64°d).

Inițial, toată masa de cationit este cuprinsă cu apă distilată; milivoltmetrul este pus la zero, ca punct de plecare. La intrarea primelor picături de soluție de $CaCl_2$ peste cationit, electrodul E_1 manifestă un potențial pozitiv, și milivoltmetrul începe să înregistreze +10 — +15 mV, continuînd să crească o dată cu curgerea soluției de $CaCl_2$ peste masa cationică. După 30 min, milivoltmetrul indică +47 mV; după 2 ore +55 mV, după 6 ore +60 mV ș.a.m.d. Creșterea nu este însă perfect uniformă. Este știut faptul că în comportările ioniților există aparente neregularități; sistemul de măsură fiind sensibil, le înregistrează fidel.

Curba trasată după înregistrări în mV prezintă aceste aparente neregularități, însă orientarea generală este în continuă creștere, o dată cu cantitatea de soluție trecută și dedurizată în timp, cu variația de viteză a curgerii eluatului, cu apariția ionilor Ca^{2+} către sfîrșitul activității cationitului.

Punctele *A* și *B* (fig. 3) reprezintă efectul reluării curgerii soluției după ce fusese întreruptă un timp. La reluare, procesul de schimb se desfășoară inițial cu mai multă intensitate. De asemenea, orice modificări în așezarea statică a cationitului în coloană, cum ar fi agitarea sau suflarea de jos în sus a unui curent de aer, provoacă creștere de intensitate în schimbul de ioni (*BC* în fig. 3).

Căderea curbei potențialului electric format prin efectul schimbului de ioni din *C* în *D* (fig. 3) se datorește modificării vitezei de curgere a soluției, care după 27 de ore a fost mărită de noi de la 40—50 la 200, 320 și 400 ml/h. *Această cădere de potențial este deosebit de importantă pentru stabilirea vitezei de curgere justă în coloana ionică*; la o viteză prea mare, schimbul de ioni dintre cationit și soluție nu se mai poate desfășura total, de unde și diferențele de potențial înregistrate, care sînt mai mici (tabela 1).

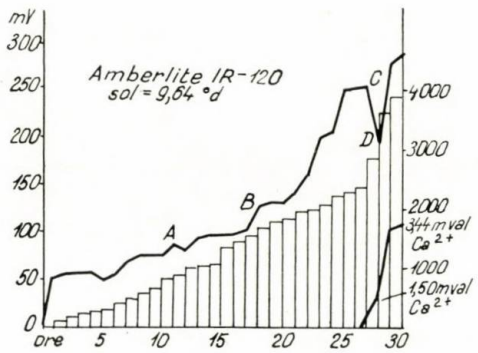


Fig. 3. Curba potențialului electric format prin efectul schimbului de cationi.

Variind concentrația soluției trecute peste cationit, înregistrările efectuate după diferențele de potențial formate între electrozi ne prezintă fidel desfășurarea schimbului de ioni.

O altă soluție de $CaCl_2$ de 8,06 mval $Ca^{2+}/1$ (de 22,6°d) a fost trecută peste Amberlite IR-120 (4,67 g). Chiar de la primele ore de trecere s-a observat că viteza de curgere a fost prea mare pentru o soluție de concentrație mare peste o cantitate mică de cationit. După circa patru ore, în special, schimbul de ioni nu se mai face complet; curba arată o pronunțată cădere de la +95 la +20 mV (după 8 ore). Analiza chimică efectuată identifică în probele luate prezența ionilor Ca^{2+} începînd după șapte ore de trecere a soluției. Diferența de potențial formată între cei doi electrozi ai zonei de schimb confirmă prezența acestora (*A* fig. 4).

Soluția fiind concentrată, epuizarea cationitului s-a produs într-un interval scurt. În timp de 8—10 ore de trecere a soluției,

Tabela 1

POTENȚIALUL ELECTRIC (mV) FORMAT PRIN CURGEREA UNEI SOLUȚII DE $CaCl_2$ = 3,44 mval $Ca^{2+}/1$ = 9,64°d PESTE 4,63 g AMBERLITE IR—120.

Timp, h	Soluție, ml	mV	mval $Ca^{2+}/1$	Timp, h	Soluție, ml	mV	mval $Ca^{2+}/1$
30′	50	+47	—	30′	1 520	+ 90	—
1	90	+50	—	16	1 570	+ 90	—
30′	130	+55	—	30′	1 600	+ 85	—
2	170	+55	—	17	1 630	+ 95	—
30′	195	+53	—	30′	1 660	+140	—
3	220	+55	—	18	1 760	+150	—
30′	250	+55	—	30′	1 790	+140	—
4	290	+50	—	19	1 820	+140	—
30′	340	+50	—	30′	1 870	+141	—
5	390	+53	—	20	1 920	+140	—
30′	440	+60	—	30′	1 950	+140	—
6	490	+60	—	21	1 990	+140	—
30′	515	+60	—	30′	2 020	+140	—
7	540	+58	—	22	2 060	+203	—
30′	590	+60	—	30′	2 100	+210	—
8	640	+60	—	23	2 200	+230	—
30′	690	+63	—	30′	2 225	+210	—
9	790	+60	—	24	2 250	+220	—
30′	820	+80	—	30′	2 280	+230	—
10	860	+70	—	25	2 320	+259	—
30′	910	+60	—	30′	2 350	+259	—
11	960	+63	—	26	2 390	+253	—
30′	985	+75	—	30′	2 630	+249	—
12	1 010	+90	—	27	2 830	+250	0,64
30′	1 035	+80	—	30′	3 150	+263	0,86
13	1 060	+85	—	28	3 550	+230	1,50
30′	1 160	+85	—	30′	3 750	+249	2,58
14	1 330	+95	—	29	3 850	+290	3,33
30′	1 430	+90	—	30′	3 930	+290	3,44
15	1 470	+90	—	30	3 980	+290	3,44

prezența ionilor Ca^{2+} abundă de la 1,61 mval $Ca^{2+}/1$ la 7,10 mval $Ca^{2+}/1$: după 12 ore, cationitul este epuizat, iar soluția din zona de schimb rămîne ca atare: 8,06 mval $Ca^{2+}/1$ (tabela 2).

Această rapidă epuizare, stabilită și prin analiza chimică a probelor luate, este întocmai confirmată de creșterea potențialului electric din zona de schimb; curba ascendentă *AB* (fig. 4).

Pragul *BC* reprezintă înregistrarea fidelă a micșorării vitezei de curgere a soluției, viteză redusă de noi de la 200 la 100 ml/h. Apoi, intenționat, în ora următoare s-a mărit din nou viteza de curgere a soluției peste cationit la circa 250 ml/h; milivoltmetrul a înregistrat imediat o cădere a potențialului format (înainte de *C*, fig. 4). Curgerea soluției a continuat, iar potențialul format a fost arătat de către electrozii din zona de schimb printr-un salt de +68 mV în timp de o oră (12 h—13 h), corespunzător unei creșteri cu 0,53 mval Ca^{2+}.

Epuizarea cationitului după 13 ore de funcționare este concomitent confirmată de curba plată dată de potențialul electric de circa +260 mV (*D*, fig. 4), obținută prin trecerea timp de încă 2 ore a soluției de $CaCl_2$, totalizînd 2 350 ml. Prin urmare, după epuizarea cationitului diferența de potențial formată între electrozi rămîne aceeași.

În tabela 3 sînt arătate variaţiile de potenţial electric obţinute între doi electrozi de grafit introduşi în coloană, conţinînd o răşină *schimbătoare de anioni :* Lewatit MIH (3,53 g), peste care s-a trecut o soluţie de HCl 10%. Electrodul *E*, (fig. 1), la intrarea primelor picături de soluţie de acid clorhidric, a manifestat imediat potenţial negativ, care a ajuns la o valoare

Nu se foloseşte nici o sursă de curent electric, ci numai efectul procesului schimbului de ioni, care este redat cu multă exactitate prin variaţia diferenţelor de potenţial formate şi care se înregistrează în mV.

Prin etalonarea milivoltmetrului se pot urmări pas cu pas funcţionarea şi, respectiv, saturarea straturilor succesive de

Tabela 2

POTENŢIALUL ELECTRIC (mV) FORMAT PRIN CURGEREA UNEI SOLUŢII DE $CaCl_2$ = 8,06 mval Ca^{2+}/l = 22,6 °d PESTE 4,67 g AMBERLITE IR−120

Timp, h	Soluţie, ml	mV	mval Ca^{2+}/l	Timp, h	Soluţie, ml	mV	mva Ca^{2+}/l
30′	100	0	0	8	1 250	+ 20	1,61
1	200	+ 75	0	30′	1 350	+ 35	2,38
30′	300	+ 85	0	9	1 450	+145	4,30
2	400	+102	0	30′	1 500	±190	6,66
30′	450	+ 92	0	10	1 550	+190	7,10
3	500	+100	0	30′	1 600	+190	7,53
30′	550	+ 95	0	11	1 650	+190	7,53
4	600	+ 95	0	30′	1 700	+190	7,53
30′	625	+ 80	0	12	1 800	+182	7,53
5	650	+ 87	0	30′	2 000	+190	8,06
30′	750	+ 92	0	13	2 100	+250	8,06
6	850	+ 65	0	30′	2 150	+260	8,06
30′	950	+ 50	0	14	2 250	+260	8,06
7	1 050	+ 42	0,10	30′	2 300	+260	8,06
30′	1 150	+ 30	0,65	14,45′	2 350	+255	8,06

Tabela 3

POTENŢIALUL ELECTRIC (mV) FORMAT PRIN CURGEREA UNEI SOLUŢII DE HCl 10% PESTE 3,53 g LEWATIT MIH

Timp, h	Soluţie, ml	mV	Timp, h	Soluţie, ml	mV
	50	0	30′	950	−83
1	100	−275	9	1 000	−83
30′	150	−255	30′	1 050	−82
2	200	−248	10	1 100	−80
30′	250	−260	30′	1 150	−80
3	300	−241	11	1 200	−80
30′	400	−223	30′	1 250	−75
4	500	−207	12	1 300	−75
30′	550	−207	30′	1 350	−75
5	600	−195	13	1 400	−75
30′	650	−135	30′	1 500	−35
6	700	−130	14	1 600	−11
30′	750	−125	30′	1 650	−17
7	800	−100	15	1 750	−20
30′	850	− 90	45′	1 835	−18
8	900	− 87	16	1 885	0

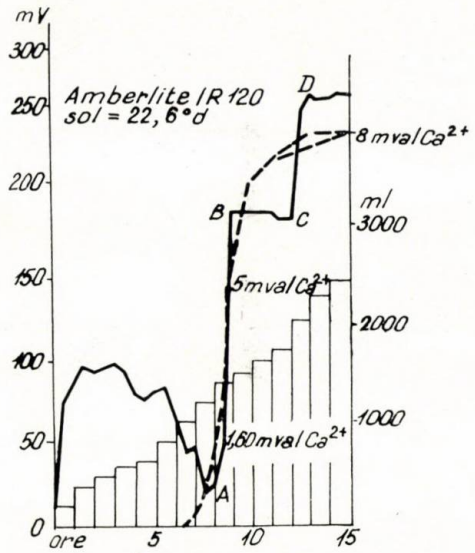


Fig. 4. Curba potenţialului electric format prin efectul schimbului de cationi în soluţie concentrată de $CaCl_2$.

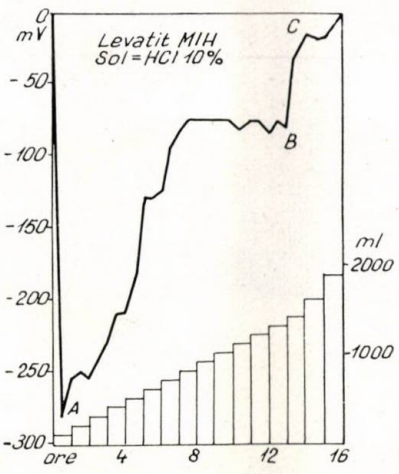


Fig. 5. Curba potenţialului electric format prin efectul schimbului de anioni.

maximă negativă în prima oră: −275 mV (*A*, fig. 5). Prin trecerea soluţiei cu debite de 50−100 ml/h, diferenţele de potenţial s-au schimbat, stabilind însă şi un prag între 7 şi 13 ore de funcţionare, cu −80...−75 mV.

Mărirea vitezei de curgere a soluţiei de HCl 10% pe care noi am provocat-o după 13 ore de funcţionare a fost imediat semnalată de trecerea potenţialului electric de la −75 la −11 mV (*BC*, fig. 5). După 16 ore de trecere a 1 885 ml soluţie HCl 10% peste Lewatit MIH, acesta s-a epuizat; diferenţa de potenţial între cei doi electrozi a revenit la 0 mV.

Dacă soluţia de HCl este mai diluată, diferenţele de potenţial negativ pe care le manifestă straturile sînt mai mici.

Concluzii

Se pot măsura diferenţele de potenţial formate între doi sau mai mulţi electrozi de grafit introduşi în masa de ionit dintr-o coloană ionică, unde are loc schimbul de ioni la trecerea soluţiei respective.

ioniţi, cationi sau anioni, pînă la completa epuizare a coloanei ionice. De asemenea se pot verifica limitele maxime de eficienţă a schimbului ionic prin stabilirea vitezei celei mai adecvate de curgere a soluţiei şi alte intervenţii, ca agitarea, schimbarea de temperatură etc. Procesul fiind reproductibil, prin etalonare se pot determina direct gradul de duritate al apei care intră pentru dedurizare şi situaţia dedurizării pe parcursul coloanei ionice. Deci nu mai sînt necesare probele pentru analiză chimică, atît iniţiale cît şi în timpul operaţiilor.

Procedeul propus are aplicaţii imediate la dedurizarea apelor prin schimbători de ioni şi la alte procese similare.

Aparatura necesară este simplă: bastonaşe de grafit, sîrmă de cupru pentru legături, milivoltmetre sensibile (de categoria celor folosite pentru determinarea *p*H-ului).

De la distanţă, prin citirea aparatelor de măsură, se va putea dirija procesul de schimb ionic, ceea ce poate duce la automatizare.

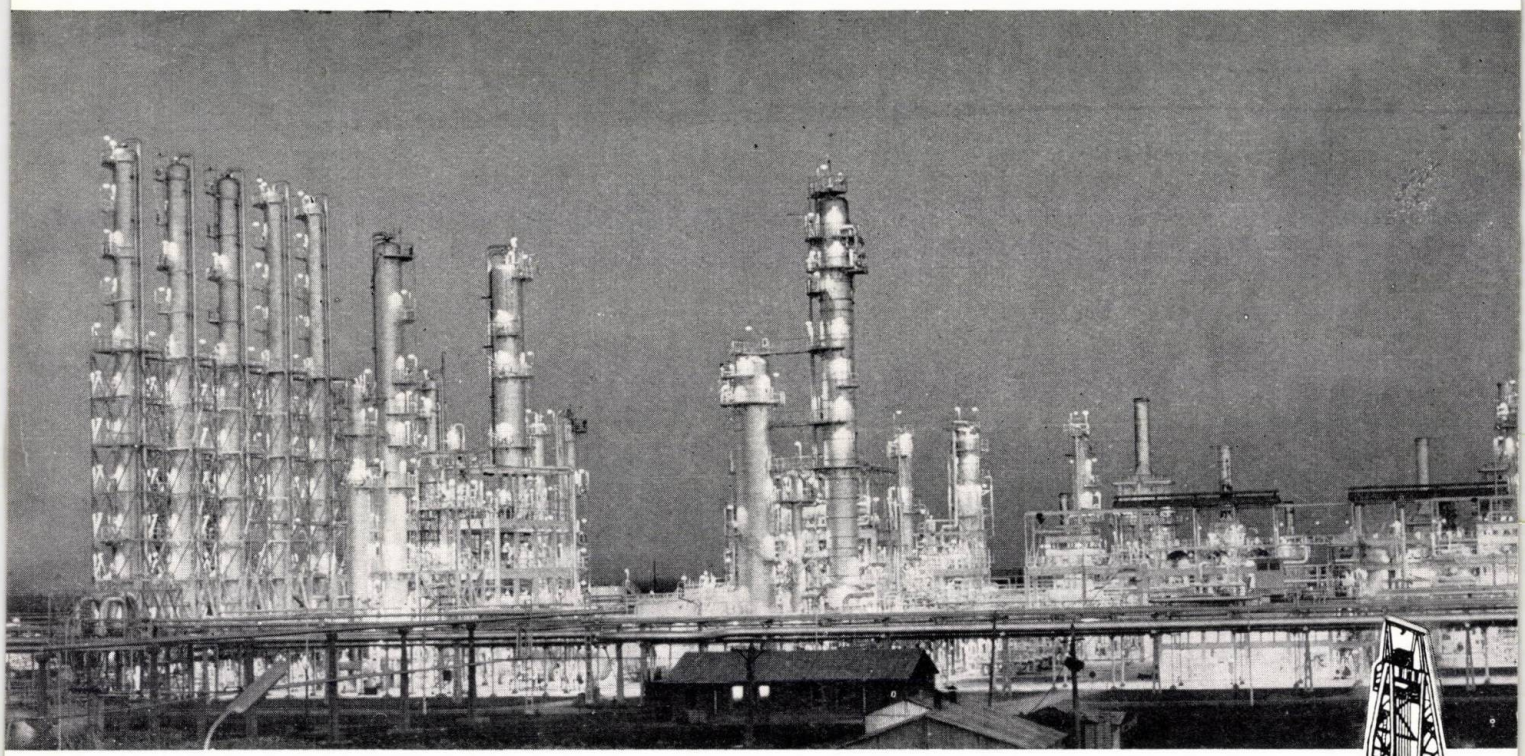
Catedra de chimie generală a Institutului de petrol, gaze şi geologie, Bucureşti.

INDUSTRIALEXPORT

BUCHAREST RUMANIA – 2 Gabriel Péri Street – Telex: 224 – Telephone: 116

EXPORT:

Complete petroleum refineries for various products – for fuels, lube oils or mixed – as well as complete units and equipment for refining installations :
Through highly qualified Rumanian specialists, the company carry out designs, studies and research work, supply the required Rumanian-made equipment at the level of world technique and grant technical assistance in the building, mounting and commissioning of the objects supplied, also ensuring the training of the personnel.



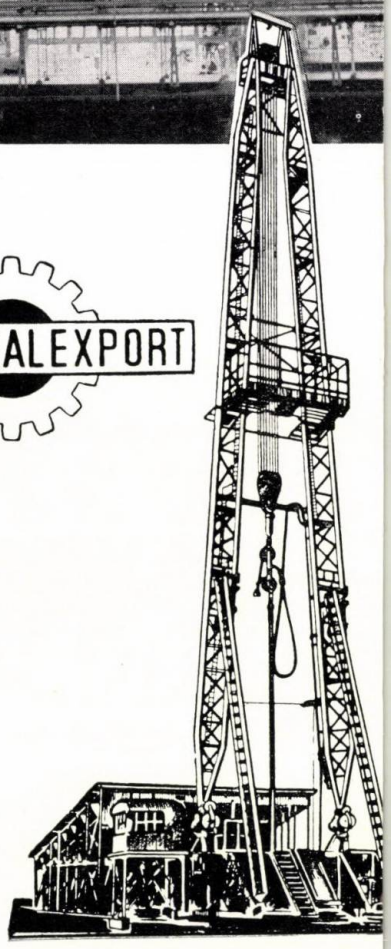
MODERN, RAPID, HIGHLY EFFICIENT DRILLING EQUIPMENT

Designed for oil and gas well drilling of great, middle and small depth

DRILLING RIG, 4 DH-315 type, for drilling down to 6 000 – 7 000 m with 4 1/2'' drill pipes
DRILLING RIG, 3 DH-200 type, for drilling down to 4 500 – 5 000 m with 4 1/2'' drill pipes
DRILLING RIG, 4 LD-150 B type, for drilling down to 3 200 m with 4 1/2'' drill pipes
DRILLING RIG, 2 DH-75 A type, for drilling down to 2 000 m with 4 1/2'' drill pipes
DRILLING RIG, T-50 A type, for drilling down to 1 200 m with 4 1/2'' drill pipes
DRILLING RIG, S-25 type, for structural boring down to 1 200 m with 2,7/8'' drill pipes

TECHNICAL ASSISTANCE FOR SETTING UP, PUTTING INTO OPERATION AND EXPLOITING DRILLING RIGS.

INDUSTRIALEXPORT



St. Mihálka

Problema sensibilității în analiza spectrală a minereurilor și creșterea ei cu metoda statistică

Analiza spectrală poate fi aplicată cu succes la identificarea și determinarea semicantitativă a elementelor rare și disperse, care sînt prezente în minereuri, minerale și roci. Sensibilitatea metodei clasice de evaporare a probelor din cavitatea electrozilor de cărbune, care în general este de 0,001%, iar la unele elemente (Te, Se, Hg, As) chiar inferioară 0,01—0,1%, s-a dovedit, însă, uneori nesatisfăcătoare pentru determinarea anumitor componente-urme. Aceste observații au constituit punctul de plecare la diferite studii referitoare la ridicarea sensibilității acestei metode.

În literatura de specialitate există o oarecare contradicție în privința noțiunii de sensibilitate. Se vorbește de «concentrație minimă» sau de «cantitatea minimă» de elemente care se pot determina printr-o oarecare metodă și funcție de acest punct de pornire se definesc sensibilitatea de concentrație (relativă) și sensibilitatea absolută. Definirea sensibilității în modul arătat poartă o contradicție internă; un element care posedă o sensibilitate absolută scăzută poate fi determinat cu o sensibilitate relativă ridicată, sau sensibilitatea relativă poate să fie foarte scăzută cînd elementul se determină cu sensibilitate absolută foarte ridicată (la cîntăriri mici).

Pentru prima dată K a i s e r [1] a rezumat părerile diferiților autori asupra noțiunii de sensibilitate și le-a completat cu observațiile lui. El a introdus și a definit noțiunile «limita de identificare» și «limita de determinare». Limita de identificare, după K a i s e r, se stabilește conform ecuației (în parametri de intensitate):

$$\underline{\Delta\Upsilon'_U} = 3\sqrt{2}\,\frac{1}{\gamma_p}\,\frac{dP}{dS_2}\,\sigma_S$$

Sub termenul de limită de identificare se înțelege diferența de înnegrire, care depășește cu $3\sqrt{2}$ fluctuațiile înnegririlor fondului. Pentru concentrația acestei limite avem:

$$\underline{\log k_C} = \eta\underline{\Delta\Upsilon'_U} + \log k_U$$

iar limita de determinare:

$$\log k_B = -\eta \log\left(\frac{0{,}0414\,\gamma_p}{\sqrt{2}\,\eta\,\frac{dP}{dS}\,\sigma_S} - 1\right) + \log k_U$$

Sub termenul de limită de determinare se definește concentrația la care eroarea relativă cauzată de fluctuațiile fondului nu depășește 10%.

Z a i d e l [2], în urma criticii aduse teoriei lui K a i s e r, generalizînd noțiunea de sensibilitate pe bază de calcule statistice, propune ca limita de identificare să fie acel conținut a cărui probabilitate de determinare este 0,997. Pentru caracterizarea sensibilității metodei propune mărimea:

$$\delta C = 3\,\frac{\alpha f}{dI}\,\sigma_I$$

La înregistrare fotografică:

$$\delta C = \frac{3C\,\sigma_{\Delta S}}{b\,(S_{L+F} - S_F)}$$

Cu alte cuvinte, concentrația minimă detectabilă este cantitatea de element care dă linie măsurabilă pe fond complex, iar intensitatea liniei și a fondului trebuie să difere de intensitatea fondului cu o mărime care depășește eroarea măsurării intensității.

În ultimul timp, N a l i m o v și colaboratorii [3] au arătat și alte contradicții ale criteriilor introduse de K a i s e r. Aceste criterii se pot folosi cu succes la compararea sensibilității diferitelor metode, dar sînt inutilizabile la evaluarea concentrațiilor în jurul limitei de identificare.

Aplicînd criteriile lui K a i s e r pentru concentrații mici (de ordinul 0,00001%) pentru limita de identificare nu se poate calcula o concentrație fixă, bine determinată, ci un interval destul de larg de concentrații. Pornind de la aceste constatări, N a l i m o v și colaboratorii [4] propun ca la concentrații mici, în loc de limită de identificare, să se adopte un interval de identificare. Intervalul de identificare s-a definit pe bază de calcul statistic în modul următor: dacă C este concentrația elementului în probă, există două posibilități-limită:

— concentrația C este mai mare sau egală cu o concentrație C_0 aleasă ca limită inferioară (ipoteză nul);

— concentrația C este mai mică sau egală cu o concentrație C_1 aleasă ca limită superioară (ipoteză alternativă):

$$C_0 \geqslant C \geqslant C_1.$$

Intervalul de identificare se consideră deci intervalul $C_0 - C_1$.

M a n d e l ș t a m și N e d l e r [5, 6] studiază legătura dintre fenomenele care au loc în sursa de lumină și sensibilitatea analizei spectrale. Ei consideră că linia-signal apare pe baza fondului-zgomot atunci cînd între densitățile respective de înnegrire există următoarea relație:

$$(D_{L+F})_{\text{MIN}} - D_F \geqslant k\,\sqrt{\Delta^2 D_{L+F} + \Delta^2 D_F}$$

adică dacă diferența densității de înnegrire a liniei și a fondului depășește de k ori fluctuațiile acestei diferențe.

Deoarece:

$$\Delta^2\,\overline{D_{L+F}} = \approx \Delta^2\,\overline{D_F}$$

în cazul înregistrării fotografice se poate scrie:

$$(D_{L+F})_{\text{MIN}} - D_F \geqslant 10\,\overline{D_F}$$

Deci, limita intensității măsurabile și precizia măsurării sînt determinate de media pătratică a signalului zgomotului. Acest signal-zgomot al fondului se compune din signalul

Tabela 1

Elementul	Lungimea de undă, Å	Coeficientul de utilizare, K, %
Ag	3280	0,0011
Ca	3968	0,0013
Cd	3261	0,1
Hg	2536	0,2
V	3185	0,014

Semnificația notațiilor

$\Delta\Upsilon'_U = \Upsilon_{L+F} - \Upsilon_F$ — diferența dintre logaritmul intensității liniei și a fondului și logaritmului intensității fondului;
γ_p — factorul de contrast al emulsiei;
S_L — înnegrirea liniei spectrale;
P — înnegrirea transformată;
σ_s — eroarea medie pătratică la determinarea înnegririlor;
k_c — concentrația corespunzătoare a limitei de identificare;
η — înclinarea diagramei de lucru;
k_U — concentrația corespunzătoare fondului;
k_B — limita de determinare;
δC — mărimea care caracterizează sensibilitatea metodei;
$C = f(I)$ — ecuația diagramei de lucru; $I = a_1 C^{b_1}$;
σ_I — eroarea medie pătratică la determinarea intensităților;
σ_{-S} — eroarea medie pătratică la determinarea diferențelor de înnegrire;
S_{L+F} — înnegrirea liniei și a fondului;
S_F — înnegrirea fondului;
D_{L+F} — densitatea optică a înnegririi liniei și a fondului;
D_F — densitatea optică a înnegririi fondului;
a — suprafața proiecției granulelor de emulsie în stratul fotosensibil;
A — suprafața de măsurat a imaginii liniei;
θ — dispersia unghiulară a a paratului spectral;
F — distanța focală;
S — lățimea fantei;
b — înălțimea fantei;
B_L — claritatea liniei;
B_N — claritatea spectrului continuu;
$\tau\lambda$ — lățimea liniei;
I — intensitatea liniei spectrale;
a — factorul care caracterizează probabilitatea de tranziție;
α — gradul de ionizare;
ε — energia de excitare;
k — constanta lui Boltzmann;
T — temperatura absolută;
N — numărul atomilor în norul iradiant;
n — numărul atomilor care intră în sursa de lumină în unitatea de timp;
β — probabilitatea eliminării atomilordin zona de excitare;
τ — timpul mediu de viață a atomilor excitați în zona de excitare;
λ — lungimea de undă a liniilorspectrale;
R_P — puterea de separare a aparatului spectral;
a_1 — constanta din ecuația $I = a_1 C^b$;
ν — frecvența de apariție a liniilor;
$\Delta\Upsilon_F$ = $\log(I_L + I_F - \log I_F)$;
s^2 — mărimea măsurată care caracterizează eroarea medie pătratică a înnegririlor;
m — numărul analizelor necesare la diferențierea a două concentrații;
$\mu_{1-\alpha_1}$ și $\mu_{1-\beta_1}$ — cuantumul distribuției normale normate la α_1 și β_1 dată;
σ — eroarea analizei;
$\tau = \mu_0 - \mu_1$ — din condiții inițiale, μ_0 ipoteză nul și μ_1 ipoteză alternativă;
α_1 și β_1 — probabilitatea erorii de gradul 1 și 2;
D_{N+V} — densitatea optică a înnegririi cauzate de spectrul continuu și de voalul plăcii fotografice.

spectrului continuu al sursei de lumină și din signalul de «întuneric» al receptorului, voalul plăcii fotografice:

$$\Delta\overline{D_F} = 0{,}66\left(\frac{a}{A}\right)^{1/2} D_{N+V}^{1/2}$$

Calculînd expresia P, care caracterizează sensibilitatea analizei (raportul signal-zgomot), se obține:

$$P = \frac{D_{L+F} - D_F}{\Delta\overline{D_F}}\, 1{,}3\, \frac{\gamma}{\left(\frac{a}{A}\right)^{1/2}} \frac{\theta F}{S} \frac{B_L}{B_N}\, \delta\lambda_0$$

Noțiunea de sensibilitate este indisolubil legată de fenomene care au loc în sursa de lumină și care influențează intensitatea liniilor spectrale și a fondului.

Intensitatea liniilor spectrale, în general, este dată de expresia:

$$I = a\, N\, (1 - \alpha)\, e^{-\varepsilon/kT}$$

Această expresie nu poate să descrie toate fenomenele care au loc în sursa de lumină (excitarea, evaporarea, echilibrul dinamic între sursa și mediul înconjurător).

Dacă se ia în considerare și variația în timp a numărului de atomi în zona de excitare:

$$\frac{dN}{dt} = n - \beta N = n - \frac{N}{\tau}.$$

Această ecuație descrie intrarea și eliminarea atomilor în zona de excitare, adică interacțiunea sursă-mediu, proces care are influență hotărîtoare asupra intensității liniei. Creșterea numărului atomilor în sursa de lumină este cel mai sigur procedeu în creșterea sensibilității, însă nu toți atomii introduși în sursa de lumină sînt capabili de emisie. După datele lui A d d i n k [7], coeficientul de utilizare al vaporilor de elemente este departe de 100%. În tabela 1 se indică coeficienții de utilizare ai vaporilor pentru cîteva elemente.

Coeficienții de utilizare scăzuți se datoresc eliminării prin difuziune a unei mari părți a vaporilor de elemente, disociației numai a unei părți dintre atomi și diferiților timpi de viață a atomilor în zona de descărcare. Mărirea sensibilității, teoretic, se poate realiza prin influențarea acestor trei mărimi fundamentale: prin eliminarea difuziunii, creșterea gradului de disociere și a timpului de viață a atomilor în zona de excitare.

Cercetări mai recente [8] arată că diferiți tamponi introduși în sursa de lumină acționează și asupra difuziunii, precum și asupra timpului de viață a atomilor în zona de excitare. Atomi de oxigen și de halogeni, avînd afinitate mare pentru electroni și probabilitate mare de a forma ioni negativi, introduși în zona de excitare, duc la creșterea numărului de ioni negativi. Creșterea numărului ionilor negativi micșorează mult gradientul cîmpului electric în direcție radială și scade viteza difuziunii ambipolare. Din această cauză, pierderea de ioni excitați din sursa de lumină scade, timpul de viață a lor în zona de excitare crește și sensibilitatea analizei se mărește.

Asupra sensibilității analizei un rol important au și aparatul de dispersare a radiațiilor, precum și receptorul care înregistrează radiațiile.

Dacă se consideră aparatul de dispersare un spectrograf cu dispersia unghiulară $\frac{d\psi}{d\lambda}$, cu puterea de separare R_p și cu luminozitatea L, iar receptorul, o placă fotografică cu coeficientul de contrast γ, atunci influența acestor factori asupra sensibilității va fi înglobată în formula:

$$\delta C = 1{,}3\, \lambda\, \frac{B_F \sigma_{As}}{\gamma R_p a_1}$$

Concentrația minimă este direct proporțională cu claritatea spectrului continuu al sursei de lumină și invers proporțională cu factorul de contrast și puterea de separare a spectrografului.

Tabela 2

CONDIȚII APARATIVE LA DETERMINAREA ELEMENTELOR RARE ȘI DISPERSE ÎN MINERALE PURE

Aparat spectral	Spectrograf de cuarț de dispersie medie ISP-28
Domeniu de lungime de undă	2 300—3 500 Å
Dispersia aparatului la 3 100 Å	16 Å/mm
Fantă	10 μ lățime, 1 mm înălțime
Sistemul de condensare	Cu trei lentile, formarea imaginii intermediare
Diafragmă	3,2 mm
Sursă de excitare	Generator de arc de curent alternativ DG-2
Tensiune	220 V, curent alternativ
Intensitate	12 A
Electrozi	Cărbune pur spectral Ø = 7 mm
Cavitate	6 mm adîncime, 4 mm diametru interior
Distanța dintre electrozi	3 mm
Probă	100 mg mineral fără purtător
Expunere	60 s
Plăci	Agfa Ultraviolet
Revelator	Kodak D-19, diluat 1:2, 2 min la 20°C
Interpretare	Microfotometru MF-2, lățimea fantei 0,017 mm, înălțimea 12 mm, scara S, mărire 20 de ori
Linii spectrale	Ga 2 943,64 Å Ge 2 651,17 Å Hg 2 536,51 Å

Din cele arătate reiese că noțiunea de sensibilitate și de limită de identificare sînt parametrii statistici interpretați în mod diferit de diferiți autori și sînt puși în legătură atît cu fenomene care au loc în sursa de lumină, precum și cu modul de înregistrare a spectrului. Multe dintre procesele care au loc în sursa de lumină, precum și cîteva constante de calcul nefiind cunoscute încă « actualmente nu se poate aștepta la găsirea aprecierilor cantitative ale sensibilității analizei » [6]. Scopul lucrărilor în această problemă este doar studiul diferiților factori fizici care determină sensibilitatea analizei.

★

În practică, creșterea sensibilității este legată de introducerea continuă, intensă, a minereurilor în spațiul de descărcare; aparatura care intră în această categorie permite identificarea a 0,0001—0,00001% din elemente (dispozitive de insuflare a pulberilor de minereu în arc, electrozi rotativi, electrozi de cameră).

Folosirea agenților chimici, efectuarea reacțiilor chimice în timpul arderii (sulfidizare, fluorurare), utilizarea amestecurilor-tampon duc la creșterea sensibilității cu 1—2 ordine de mărime.

Metodele combinate spectrochimice au perspective nemărginite în creșterea sensibilității. Factori limitanți sînt puritatea necorespunzătoare a reactivilor și a ustensilelor de laborator. Pornind de la 1 g substanță și analizînd concentratul obținut se poate atinge sensibilitatea de 0,00001—0,000001%.

O metodă nouă în problema creșterii sensibilității este folosirea statisticii matematice. Amintim că cercetătorii N a l i m o v, N e d l e r și alții au fost printre primii pionieri ai acestei metode. Esența folosirii statisticii matematice constă în prelucrarea unor vaste rezultate experimentale și formularea concluziilor utilizînd aparatură matematic-statistică.

Tabela 3

REZULTATELE OBȚINUTE LA DETERMINAREA Ga, Ge, Hg ÎN BLENDE

	Ga	Ge	Hg
Media, % (pe baza aproximativă a 700 de determinări)	0,00007	0,0004	0,001
Numărul determinărilor paralele necesare	9	2	7
Intervalul de identificare	0,00001—0,00003	0,00001—0,00003	0,0001—0,0003

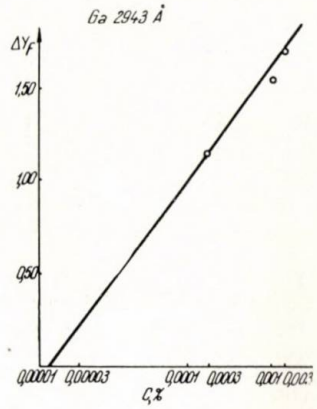


Fig. 1.

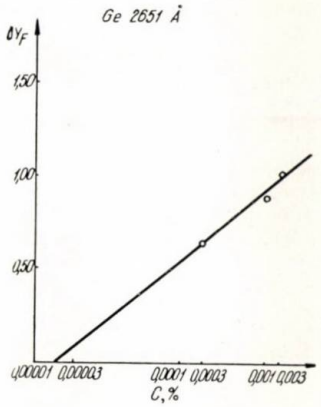


Fig. 2.

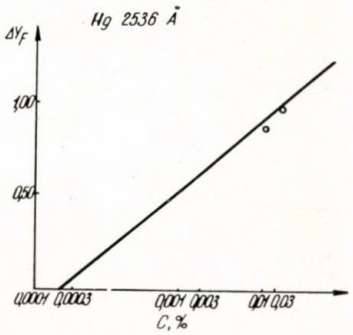


Fig. 3.

Tabela 4

REZULTATELE PARALELE LA DETERMINAREA Ga, Ge, In ÎN BLENDE

Elementul	Metoda întrebuințată	Concentrația, %		
Ga	Metoda statistică	0,0004	0,00015	0,00004
	Alte metode	0,0003	0,00010	0,00003
Ge	Metoda statistică	0,0004	0,00013	0,00004
	Alte metode	0,0003	0,00010	0,00003
In	Metoda statistică	—	0,00010	—
	Alte metode	—	0,00010	—

În lucrarea [4], în urma lămuririi de către autori a noțiunii de sensibilitate a determinării, se propune o metodă nouă pentru creșterea sensibilității determinărilor. Admițînd că limita de identificare nu este o valoare fixă, ci un interval și că la concentrații foarte mici, cînd intensitatea liniilor și a fondului sînt apropiate, se poate scrie ecuația de bază a analizei spectrale sub forma:

$$\frac{I_L + I_F}{I_F} = a_1 C^{b_1} + 1$$

Folosind această ecuație, se poate face legătură între parametrii statistici, obținuți prin prelucrarea rezultatelor experimentale, și concentrația elementelor de determinat. Aceiași autori au demonstrat că parametrii statistici $\nu, \Delta \Upsilon_F, s^2$ sînt funcție de concentrația elementului și că la concentrații mici și la un număr mare de determinări, oricare dintre ei poate fi măsura concentrației. În lucrarea lor au folosit diagrame de lucru construite în coordonate $\log s^2 - \log C$ la determinarea Pb, Sn, Ni, Cr din minereuri între 0,01 și 0,00001%.

În laboratorul nostru am întrebuințat metoda statistică la creșterea sensibilității determinării elementelor rare și disperse în minerale pure. S-a determinat conținutul de Ga, Ge și Hg al blendelor. Probe de minerale pure au fost evaporate din cavitatea electrozilor de cărbune cu arc de curent alternativ. Spectrele au fost înregistrate fotografic, cu ajutorul unui spectrograf de cuarț. Interpretarea spectrogramelor s-a realizat la microfotometru. Condițiile amănunțite de lucru sînt descrise în tabela 2.

Au fost construite diagrame de lucru în coordonatele $\Delta \Upsilon_F - \log C$, în intervalul de concentrație 0,00001—0,003% pentru Ga și Ge, 0,0001—0,01% pentru Hg (fig. 1, 2, 3). Pentru construirea diagramelor de lucru s-a recurs la folosirea etaloanelor sintetice cu conținut cunoscut de Ga, Ge și Hg. Diagramele de lucru și-au păstrat liniaritatea în domeniul studiat de concentrații.

În urma analizelor s-au obținut rezultatele indicate în tabela 3.

Din aceste rezultate se vede că, față de metoda clasică, sensibilitatea crește cu 1—2 ordine de mărime. În tabelă a mai fost trecut și numărul de analize necesare la diferențierea a două concentrații mici.

Numărul analizelor necesare se calculează după formula [3]:

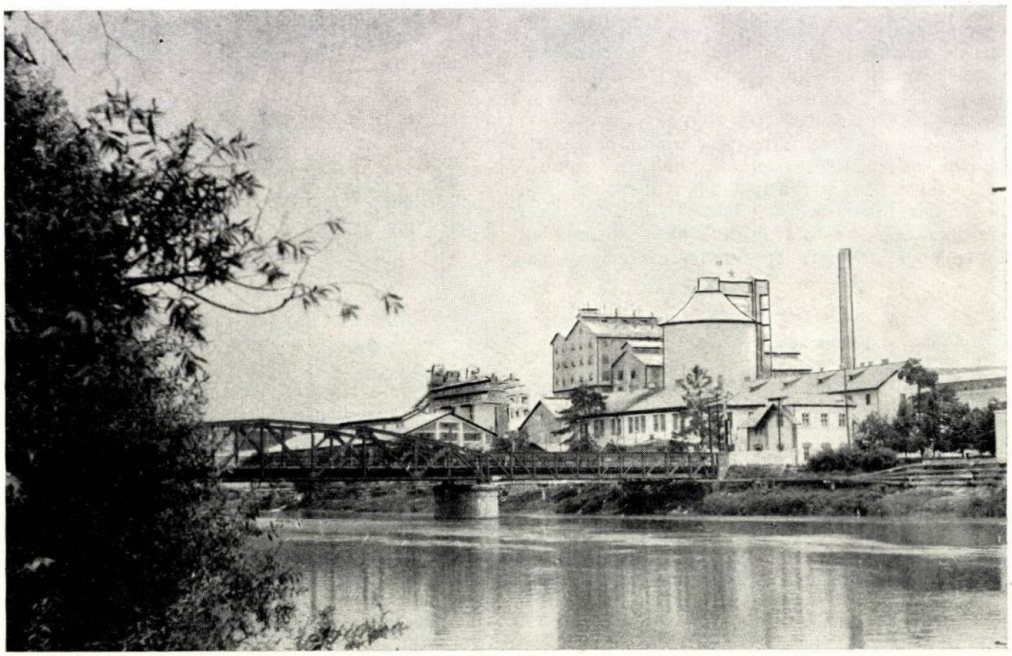
$$m = (\mu_{1-\alpha_1} + \mu_{1-\beta_1})^2 \left(\frac{\sigma}{\tau}\right)^2$$

Controlul fidelității rezultatelor s-a efectuat cu probe avînd conținuturi de Ga, Ge și In bine cunoscute, stabilite prin alte metode de analiză (tabela 4). Din examinarea datelor din tabela 4 reiese că rezultatele calculate prin metoda statistică și cele găsite prin alte metode au o coincidență bună.

Dezavantajul metodei statistice constă în necesitatea de a efectua un număr mai mare de analize, pentru stabilirea cu siguranță a concentrațiilor mici. De exemplu, pentru determinarea Ga în intervalul de 0,00001—0,001% sînt necesare nouă determinări, conform formulei indicate. Acest dezavantaj este în schimb compensat prin înalta sensibilitate asigurată.

Bibliografie

1. Kaiser, H. În: Spectrochim. Acta nr. 3, mart. 1947, p. 40.
2. Zaidel, A.N., Kaliteevski, N.I., Lipis, L.V. și Ciaika, N.P. Emissionnîi spektralnîi analiz atomîh materialov. Fizmatghiz, Moskva, 1960.
3. Nalimov, V. V. Primenenie matematiceskoi statistiki pri analize vesceștv. Fizmatghiz, Moskva, 1960.
4. Nalimov, V. V., Nedler, V. V. și Menșova, M. P. În: Zavods. labor. nr. 7, iul. 1961, p. 861.
5. Mandelștam, S. L. și Nedler, V. V. În: Optika i spektroskopia, **10**, nr. 3, mart. 1961, p. 390.
6. Mandelștam, S. L. Izvest. AN SSSR, ser. fiz., **26**, nr. 7, iul. 1962, p. 848.
7. Addink, N. W. H. În: Spectrochim. Acta, nr. 5, mai 1959, p. 349.
8. Raichbaum, Ia. D. Nekatorîe fizieceskie problemî spektralnovo analiza rud. Autoreferat dissertația, Tomsk, 1962.



Uzinele de produse sodice—Ocna Mureș.

V. Bărcănescu, Eufrosina Potamian şi Sofia Călugăreanu

T. 6603/66
LEFORDITVA

ANALIZA COMPLEXOMETRICĂ-CROMATOGRAFICĂ A FERITELOR

De o apariţie relativ recentă, feritele se aplică în domenii din ce în ce mai numeroase: în domeniul antenelor receptoare (antene de ferită), al transformatoarelor de baleiaj de linii, al automaticii, al filtrelor de telefonie, al miezurilor de transformatoare de impuls, al dispozitivelor de memorie, al undelor centimetrice.

O atenţie deosebită se acordă feritelor de frecvenţe înalte şi feritelor de mare permeabilitate. Feritele de frecvenţe înalte (în domeniul 5-200 MHz) sînt realizate în sistemul Fe_2O_3—NiO—ZnO cu adaos de CoO.

Feritele de mare permeabilitate (de tip Niferit 2 000 etc.) se obţin atît în sistemul Fe_2O_3—NiO—ZnO cît şi în sistemul Fe_2O_3—MnO—ZnO. Structura cristalină a feritelor, care pot fi socotite drept «combinaţii de oxizi» (MeO—Fe_2O_3), se apropie de structura-tip a spinelului.

Caracteristicile principale ale feritelor depind atît de tehnologia lor, de care se leagă implicit structura obţinută, cît şi, în aceeaşi măsură, de raportul componentelor, raport, în multe cazuri, cu condiţii extrem de riguroase, chiar critice.

În lucrarea de faţă se prezintă două metode de analiză pentru ferite:

a) Metoda complexometrică pentru analiza feritelor de Mn—Mg—Zn (metodă originală).

b) Metoda cromatografică — complexometrică pentru analiza feritelor de Ni—Co—Zn (metodă modificată şi adaptată).

În prezent în literatura de specialitate se găseşte un număr mai redus de lucrări referitoare la analiza feritelor. Se cunosc lucrări privind analizele feritelor de Mg—Pb—Ni [2], de Ca—Mn—Mg [3], de Ni, Co, Zn [4]. Pentru analiza feritelor se recomandă metoda aplicării volumetriei complexometrice cu sau fără separări.

Titrarea directă complexometrică oferă mai puţine posibilităţi. Mai indicate sînt imobilizările selective prin diferite complexări, cu diferiţi agenţi, sau decomplexările. Astfel, întrebuinţarea KCN poate fi aplicată cu succes în separarea unor elemente de altele [6, 7, 8]; de asemenea, azida de sodiu [9], trietanolamina [10] sau 2,3-dimercaptopropanolul [11]. Întrebuinţarea ionului F^- permite imobilizarea magneziului sau calciului [12, 6]. Mulţi autori preferă însă calea separării elementelor. În afară de separări chimice «clasice» se întrebuinţează metodele de separare electrogravimetrice [13], metode prin extracţie, cum este separarea compusului Fe-cupferonă [14, 15] sau a zincului în feritele de Zn—Mn cu dioctilamină [16], şi mai ales separările cromatografice. Literatura de specialitate prezintă un material bogat în privinţa aplicării separărilor pe cale cromatografică [17, 18, 19, 20, 21].

În ultimul timp s-au aplicat şi separările cationilor sub forme de combinaţii complexe (clorocomplecşi) pe coloane de anioniţi, atît în domeniul feritelor [4], cît şi pentru alte domenii [22, 23].

Din datele literaturii de specialitate şi din experienţa unor lucrări anterioare, în lucrarea de faţă s-au aplicat dozări complexometrice în soluţii cu mai multe elemente, prin blocarea selectivă a unora (feritele Mn—Zn), cît şi pe calea separărilor prin schimb ionic cu determinarea ulterioară prin titrare (feritele Ni—Zn). Ca indicator complexometric s-au ales atît negrul eriocrom T cît şi piridilazonaftolul, care prezintă un viraj mai net [24, 25].

Dozarea fierului s-a făcut tot pe cale complexometrică, prin întrebuinţarea ca indicator a acidului sulfosalicilic [26].

În separările cromatografice s-a executat o coloană de concepţie proprie.

S-a urmărit înlăturarea erorilor prin stabilirea condiţiilor de separare cantitativă [27].

Analiza feritelor Mn—Mg—Zn

Principiul metodei

Feritele de Mn—Mg—Zn fiind în general solubile, trecerea în soluţie se face prin atac acid (HCl sau HCl + HNO_3). Soluţia obţinută are un caracter oxidant, chiar în lipsa HNO_3, datorită probabil prezenţei Mn^{4+}, fapt de care trebuie să se ţină seamă înainte de titrarea cu EDTA. Din soluţia clorhidrică, fierul se determină prin titrare complexometrică în prezenţă de acid sulfosalicilic la un pH = 1,4—2 şi (contrar unor afirmaţii din literatura de specialitate) în mediu lipsit de acid acetic, numai în acest mod obţinîndu-se un salt pronunţat de culoare.

Dozarea celorlalte elemente se face pe o parte separată de soluţie, după îndepărtarea fierului prin extracţie sub formă de cupferonat. Extracţia se face cu respectarea unui domeniu de pH = 0,5—1, valori diferite ducînd sau la separări incomplete, sau la antrenarea altor elemente.

Din soluţia liberă de fier se dozează pe părţi alicote:

a) Suma Mn + Mg + Zn.
b) Suma Mg + Mn după complexarea Zn ca $[Zn(CN)_4]^{2-}$.
c) Mn după complexarea Zn cu KCN şi precipitarea Mg ca fluorură.

Se ştie că ionul $(CN)^-$ dă uşor ioni complecşi cu Ag, Au, Cd, Zn, Ni, Co, mai stabili decît complexonaţii respectivi cu EDTA [6]. Mn singur formează o cianură complexă mai puţin stabilă decît EDTA—Mn, sau decît complexul ENT—Mn (ENT = eriocrom negru T).

Complexarea cu $(CN)^-$ este o operaţie delicată, variaţia mare a pH-ului putînd influenţa negativ mersul operaţiei, motiv care necesită lucrul la diluţii mari.

Legarea Mg^{2+} sub forma precipitatului MgF_2 (eventual CaF_2) nu influenţează dozarea complexometrică; excesul de F^- micşorează solubilitatea precipitatului. Prin folosirea titrărilor separate se evită salturile de culoare lungi şi neprecise (întîlnite în cazul titrărilor consecutive), ale căror cauze sînt cunoscute (variaţia pH, potenţialul de oxidoreducere, impurităţile etc.).

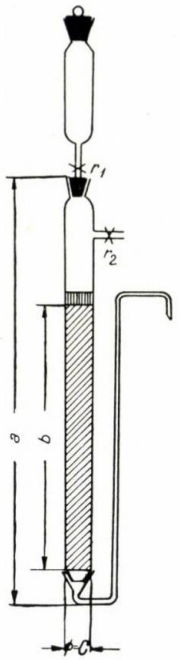


Fig. 1. Coloană de laborator:
a (înălțimea) = 500 mm; *b* (înălțimea rășinii) = 250 mm; *c* (diametrul interior) = 12 mm; greutatea rășinii = 11 g; volumul rășinii = 22 ml: r_1 și r_2 — robinete.

Modul de lucru

Determinarea Fe. Se cîntăresc 0,5 g material, se dizolvă în HCl (d=1,19). Se fierb 5—10 min într-un pahar acoperit și se completează cu apă într-un balon cotat de 250 ml.

O parte alicotă de 25 ml se trece într-un pahar de laborator, se adaugă 50 ml H_2O și 2—3 ml soluție acid sulfosalicilic 1%. Soluția se colorează în violet (în cazul unei colorații slabe sau diferite se adaugă cîteva picături de soluție NaOH pînă la obținerea intensității maxime de culoare) [26]. Se titrează cu soluție EDTA M/50 pînă la colorație galbenă. Pentru verificare se mai adaugă puțin indicator; în jurul picăturii indicatorului nu trebuie să se formeze «nori violeți»:

$$Fe_2O_3\% = \frac{n.f.0{,}001597.10.100}{g},$$

unde:
n reprezintă volumul (ml) de soluție EDTA M/50 de factor f;
g — greutatea materialului luat în lucru.

Determinarea Mg—Mn—Zn. Din balonul cotat de 250 ml de la determinarea Fe se ia un volum de 50 ml (circa 0,1 g material) și se introduce într-o pîlnie de separare de 250 ml. Se adaugă circa 50 ml apă, apoi se introduc 0,5 g cupferonă, se agită și se adaugă 40 ml amestec alcool izoamilic + benzen 1:1. În timpul extracției, pH-ul trebuie să fie egal cu 0,5—1 (se verifică). Stratul apos se scurge într-un balon cotat de 250 ml, în care se adaugă 1 g $NH_2OH.HCl$. Pîlnia se spală cu 25—30 ml apă, care se adaugă în balon.

Din soluția din balonul cotat, adusă la semn cu apă distilată, se iau șase probe a cîte 25 ml în șase pahare, adăugîndu-se în fiecare cîteva cristale de $NH_2OH.HCl$. Prin tratare cu amoniac (circa 10 ml) pH-ul soluțiilor atinge valori peste 10.

Titrarea *I:* în primele două pahare se titrează, la 50—60°C, cu EDTA M/50, în prezența indicatorului negru eriocrom T (1,99 neto) suma Mn + Mg + Zn (viraj albastru net).

Titrarea *II:* în alte două pahare se adaugă, după introducerea NH_4OH, cîte 10 ml KCN 10% și indicator. Se titrează cu EDTA M/50 suma Mg + Mn.

Titrarea *III:* în ultimele două pahare, după introducerea NH_4OH, se adaugă cîte 1 g NaF, se încălzește pînă la dizolvare, apoi se adaugă 10 ml KCN 10%. Se titrează imediat cu EDTA M/50. Calcul:

$$ZnO = \frac{n_1 f \cdot 0{,}001627.50.100}{g}$$

$$MgO = \frac{n_2 f \cdot 0{,}0008064.50.100}{g}$$

$$MnO = \frac{n_2 f \cdot 0{,}0014186.50.100}{g},$$

în care:
n_1 este volumul EDTA M/50, reprezentînd diferența dintre titrarea I și II, ml;
n_2 — volumul EDTA M/50, reprezentînd diferența dintre titrarea II și III, ml;
n_3 — volumul EDTA M/50 întrebuințat la titrarea III, ml;
f — factorul soluției EDTA M/50;
g — greutatea materialului luat în analiză, g.

Tabela 1 cuprinde rezultatele analizelor feritelor Mn—Zn.

Analiza feritelor Ni—Zn

Principiul metodei

Este cunoscut faptul că unii cationi pot constitui atomi centrali în jurul cărora pot adera adenzi polarizabili (de exemplu clorul), formîndu-se complecși cu numărul de coordinație 4. $[FeCl_4]^-$, $[NiCl_4]^{2-}$, $[CoCl_4]^{2-}$, $[ZnCl_4]^{2-}$ etc. Acești

Tabela 1

1 Proba nr.	2 Cantitatea de material luat în lucru, g	3 Dozări gravimetrice g					3 Dozări gravimetrice %					4 Dozări complexometrice g					4 Dozări complexometrice %				
		Fe_2O_3	MgO	MnO	ZnO	Total	Fe_2O_3	MgO	MnO	ZnO	Total	Fe_2O_3	MgO	MnO	ZnO	Total	Fe_2O_3	MgO	MnO	ZnO	Total
1	2,1008	1,2944	0,1210	0,3779	0,3004	2,0937	61,45	5,70	18,25	14,30	99,70	1,2944	0,1204	0,3703	0,3067	2,0918	61,45	5,73	17,88	14,60	99,66
2	0,5228	0,3212	0,0312	0,0944	0,0747	0,5215	61,45	5,70	18,25	14,30	99,70	0,3216	0,0318	0,0923	0,0759	0,5216	61,51	5,80	17,85	14,52	99,68
3	2,0991	1,2899	0,1190	0,3760	0,3001	2,0850	61,45	5,70	18,25	14,30	99,70	1,2899	0,1224	0,3686	0,3064	2,0873	61,41	5,83	17,86	14,60	99,74
4	0,5630	0,3460	0,0321	0,1027	0,0805	0,5613	61,45	5,70	18,25	14,30	99,70	0,3460	0,0321	0,1002	0,0805	0,5588	61,45	5,70	17,80	14,30	99,25
5	0,5619	0,3453	0,0320	0,0996	0,0825	0,5594	61,45	5,70	18,25	14,30	99,70	0,3453	0,0325	0,0975	0,0847	0,5600	61,45	5,78	17,85	14,68	99,76
6	0,3051	0,1875	0,0183	0,0563	0,0422	0,3043	61,45	5,70	18,25	14,30	99,70	0,1872	0,0187	0,0546	0,0447	0,3052	61,33	5,84	17,95	14,64	99,76
7	0,4526	0,2780	0,0258	0,0816	0,0647	0,4501	61,45	5,70	18,25	14,30	99,70	0,2775	0,0251	0,0805	0,0654	0,4485	61,33	5,54	17,99	14,45	99,31
8	0,3450	0,2120	0,0196	0,0629	0,0493	0,3438	61,45	5,70	18,25	14,30	99,70	0,2120	0,0201	0,0621	0,0501	0,3443	61,45	5,83	18,01	14,53	99,82
B	1,2577	0,8011	0,1247	0,1635	0,1598	1,2491	63,70	9,92	13,05	12,78	99,45	0,8038	0,1255	0,1627	0,1592	1,2512	63,91	9,98	12,94	12,74	99,57
C	1,4138	0,9323	0,1957	0,1979	0,0820	1,4079	65,95	13,85	14,00	5,80	99,60	0,9345	0,1972	0,1965	0,0809	1,4091	66,10	13,95	13,90	5,72	99 67

	1	2	3	4	5	6	7	8	*B*	*C*	5 Eroarea medie
Fe_2O_3	—	+0,10	—	—	—	−0,22	−0,22	−0,05	+0,32	+0,23	+0,11
MgO	+0,52	+1,86	+2,28	—	+1,40	+2,43	−2,80	+2,28	+0,60	+1,01	+0,97
MnO	+2,02	+2,40	+2,13	+2,40	+2,43	+1,34	+1,42	+1,30	+0,80	+0,71	+1,45
ZnO	−2,09	+1,53	+2,09	—	+2,58	+2,37	+1,04	+1,60	+0,31	+1,40	+1,07

Tabela 2

1 Proba nr.	2 Cantitatea de material luat în lucru, g	3 Dozări gravimetrice										4 Dozări complexometrice (separate cromatografic)									
		g					%					g					%				
		Fe_2O_3	NiO	CoO	ZnO	Total	Fe_2O_3	NiO	CoO	ZnO	Total	Fe_2O_3	NiO	CoO	ZnO	Total	Fe_2O_3	NiO	CoO	ZnO	Total
1	0,1801	0,1040	0,0465	0,0089	0,0200	0,1794	57,74	25,81	4,94	11,10	99,59	0,1041	0,0471	0,0089	0,0200	0,1810	57,82	26,18	4,99	11,12	100,11
2	0,2323	0,1183	0,0529	0,0101	0,0501	0,2314	50,92	22,77	4,35	21,56	99,60	0,1176	0,0534	0,0112	0,0499	0,2321	50,65	23,07	4,33	21,47	99,52
3	0,2742	0,1294	0,0578	0,0110	0,0751	0,2733	47,19	21,08	4,01	27,39	99,68	0,1281	0,0580	0,0108	0 0766	0,2735	46,72	21,16	3,98	27,95	99,81
4	0,3653	0,1822	0,0769	0,0147	0,1002	0,3740	49,83	21,05	4,02	24,73	99,63	0,1823	0,0786	0,0147	0,0994	0,3750	49,90	21,52	4,03	24,55	100,00
5	0,4910	0,2538	0,1133	0,0216	0,1002	0,4889	51,69	23,07	4,40	20,40	99,56	0,2534	0,1154	0,0215	0,1009	0,4912	51,60	23,50	4,38	20,56	100,04
6	1,2257	0,7961	0,3557	0,0714	—	1,2232	64,95	29,02	5,83	—	99,80	0,7961	0,3557	0,0717	—	1,2235	64,95	29,02	5,85	—	99,82

	Fe_2O_3		NiO		CoO		ZnO	
	5 abatere, %	6 eroare, %	5 abatere, %	6 eroare, %	5 abatere, %	6 eroare, %	5 abatere, %	6 eroare, %
	+0,08	+0,13	+0,37	+1,43	+0,05	+1,01	+0,02	+0,18
	−0,27	−0,53	+0,30	+1,31	−0,02	−0,46	−0,09	−0,41
	−0,47	−0,99	+0,08	+0,37	−0,03	−0,74	+0,56	+2,05
	+0,07	+0,13	+0,47	+2,23	+0,01	+0,24	−0,18	−0,72
	−0,09	−0,17	+0,43	+1,86	−0,02	−0,45	+0,16	+0,78
	0,00	0,00	0,00	0,00	+0,02	+0,34	—	—
7 Eroare medie	−0,24		+1,20		−0,06		+1,99	

8 *Gravimetric* 99,65%

9 *Complexo-cromat.* 99,88%

complecşi au stabilitate suficient de mare pentru a putea fi separaţi pe coloane de schimb ionic, permiţînd o eluare selectivă.

Pentru « reţinerea » în condiţii cantitative cu posibilităţi de eluare selectivă, este indicat să se lucreze cu anioniţi puternic bazici. În lucrările noastre s-a lucrat cu „Merck III", care este o răşină polistirenică, cu grupe cuaternare de amoniu, prezentînd un caracter puternic bazic.

Caracteristicile răşinii:

granulaţia Ø 0,30—0,7 mm;
circa 15% — 0,30—0,50 mm;
circa 70% — 0,50 mm;
circa 15% — 0,50—0,70 mm;
greutatea volumetrică (netasat) ~ 450 g/l;
greutatea volumetrică (tasat) ~ 670 g/l;
conţinutul de umiditate ~ 50%;
umflarea 5%;
domeniul de utilizare pH = 1—12;
capacitatea de schimb ~ 3mechiv./g.

Răşina Merck III este stabilă la acizi şi baze puternice, la dizolvanţi alifatici şi aromatici, la medii oxidante sau reducătoare.

Coloana întrebuinţată în lucrarea de faţă a fost executată conform figurii 1.

Introducerea anionitului s-a făcut cu mare grijă, prin căderea particulelor în curent de apă, prin greutate proprie. S-a dat o deosebită atenţie eliminării bulelor de gaze. Datorită sistemului de sifonare, anionitul se află permanent sub lichid, iar mersul eluărilor se face continuu în picătură, cu reglare cu ajutorul robinetelor r_1, r_2.

Modul de lucru

Maximum 0,5 g probă se dizolvă într-un pahar de laborator în 60 ml HCl (d = 1,12) 2 p. acid + 1 p. apă, după care se aduce aproape de uscare. Se reia cu 20 ml soluţie HCl 9n şi se adaugă 0,5 ml perhidrol (pentru oxidare).

Coloana se pregăteşte prin spălare de 5—6 ori cu apă, apoi de 3—4 ori cu HCl 9n.

Se trece apoi soluţia (proba dizolvată) prin coloană, reglîndu-se astfel ca tot volumul să sescurgă prin coloană în decurs de circa 60 min (5—6 picături/min).

Eluarea elementelor se face astfel:

I — Nichelul cu 80 ml HCl 9n (porţiunea de 80 ml HCl 9n serveşte şi pentru spălarea iniţială a paharului).
II — Cobaltul cu 50—60 ml HCl 4n.
III — Fierul cu 250—300 ml HCl n.
IV — Zincul cu 200 ml HNO_3 0,6 n.

Manganul se găseşte cantitativ în porţiunea *I* alături de Ni.

Cele patru porţiuni se prind în patru baloane cotate de 250 ml, de unde se vor lua părţi alicote pentru dozare.

Dozarea elementelor Ni, Zn, Co: partea alicotă luată 50/250 ml se neutralizează cu o soluţie de 8% NaOH pînă la pH=8 Se adaugă 50 ml soluţie-tampon (50 ml acid acetic glacial + 50 g acetat de sodiu + 200 ml apă distilată), aducîndu-se pH-ul soluţiei la 4,5—5 (eventualul precipitat format la introducerea NaOH dispare prin adăugarea tamponului). Se adaugă soluţia EDTA în exces faţă de cantitatea stoechiometric necesară (circa 5—10 ml în plus), apoi 10 picături soluţie-indicator PAN (paraaminoazonaftolalcoolic 0,1%) şi se titrează excesul de EDTA cu soluţie-standard de cupru M/50, pînă la obţinerea virajului de la galben la violet.

Soluţia-standard de cupru se prepară prin dizolvarea a 1,2722 g Cu pur (99,95%) în HNO_3 1:1, după care se îndepărtează cea mai mare parte de HNO_3 prin evaporare uşoară, se reia cu HCl (d = 1,19), aducîndu-se cu apă la 1 l într-un balon cotat (1 ml soluţie Cu M/50 conţine 0,00269 g $CuCl_2$ sau 0,0013435 g Cu):

$$NiO\% = \frac{(n_1 - n_2) \cdot 0{,}0014338\ R}{g} \cdot 100.$$

în care:
n_1 este volumul de soluţie EDTA M/50, corectat, ml;
n_2 — volumul de soluţie-standard de Cu folosit la titrarea excesului de EDTA, corectat ml;
R — raportul dintre volumul balonului cotat şi al părţii alicote, luată în analiză;
g — greutatea probei analizate.
— pentru CoO factorul este 0,001498;
— pentru ZnO factorul este 0,0016276.

Dozarea fierului

Din balonul cotat se ia o parte alicotă, într-un pahar de laborator, adăugîndu-se 3 ml soluție acid sulfosalicilic 1%. În cazul cînd culoarea roșie-violetă nu apare cu o intensitate maximă (*p*H necorespunzător) se tratează cu cîteva picături de soluție NaOH pînă la apariția ei. Se titrează apoi cu soluție EDTA *M*/50 pînă la o coloratie galben-deschis:

$$Fe_2O_3\% = \frac{V \cdot 0{,}159 \cdot R}{g} \cdot 100,$$

în care:

V este volumul soluției EDTA întrebuințat la titrare, ml;
0,159 — echivalentul în Fe_2O_3 pentru 1 ml soluție EDTA *M*/50;
R — raportul dintre volumul soluției din balonul cotat și volumul părții alicote;
g — greutatea materialului luat în analiză.

Tabela 2 cuprinde rezultatele analizelor feritelor Ni—Zn.

Concluzii

În lucrarea de față se prezintă:

a) O metodă de dozare a elementelor Fe, Mn, Mg, Zn din feritele de Mn—Zn, în care dozarea elementelor se face pe cale complexometrică cu complexon III, întrebuințîndu-se indicatorul negru eriocrom T pentru Mn—Mg—Zn și acidul sulfosalicilic pentru Fe. S-a aplicat procedeul « imobilizărilor » cu KCN pentru Zn și NaF pentru Mg. Fierul s-a îndepărtat prin extracție.

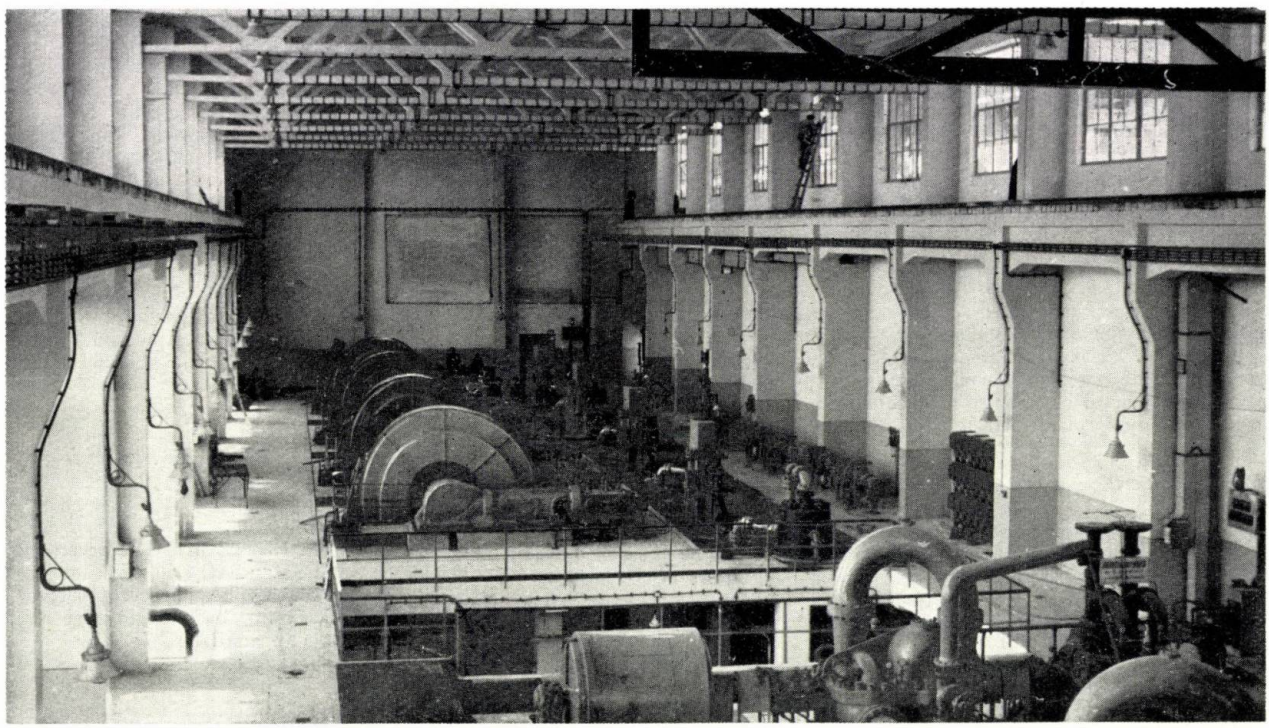
b) O metodă de dozare a elementelor Fe, Ni, Co, Zn din feritele de Ni—Zn, în care, după o separare pe un anionit puternic bazic, elementele separate ca clorocomplecși se dozează prin titrare complexometrică, folosindu-se complexonul III cu indicator PAN.

Metodele prezentate simplifică și scurtează timpul de lucru (trei ore pentru feritele Mn—Zn și opt ore pentru cele de Ni—Zn față de 16, respectiv cu 20 de ore la metodele clasice). Rezultatele sînt reproductibile, iar precizia poate depăși pe cea a metodelor clasice. Utilajul și reactivii întrebuințați sînt uzuali și economici.

Bibliografie

1. Vassiliev, A. Feritele. În: Annales de radioélectricité, **12**, nr. 1, ian. 1957, p. 15—32.
2. Pribil, R. și Vesely V. Analiza feritelor de Mg—Pb—Ni În: The chem. analyst, **50**, 1961, p. 73—74. În: Current chemical paper nr. 9, sept. 1961 p. 830.
3. Pribil, R. și Vesely, V. Analiza feritelor de Co—Mn—Mg. În: The chem. analyst, **50**, 1961, p. 108—109.
4. Wilkins, D. H. În: Anal. chimica acta, **20**, nr. 3, mart. 1959, p. 271—273.
5. Brown, E. și Hayes, S. Dozarea consecutivă a Zn, Mg (cu schimbarea *p*H-ului). În: Anal. chimica acta, **9**, nr. 1, ian. 1953.
6. Pribil, R. și Koryta, J. Complexonii în chimia analitică. Editura tehnică, București, 1961.
7. Flaska, H. și Amin, A. În: Mikrochimica acta, 1953, p. 414.
8. Flaska, H. și Hudita, F. În: F. Z. für anal. Chem. **137**, 1953, p. 172.
9. Hiroshi Kitagawa și Yoshito Aimoto. În: Japan Inst. Metals, **22**, nr. 8, aug. 1958, p. 389—393.
10. Pribil, R. Contribuții la probleme de bază ale complexometriei. În: Talanta, **61**, nr. 8, aug. 1958, p. 565—568.
11. Pribil, R. și Ronbal, Z. În: Chem. Listy, **48**, 1954, p. 812, Coll. czechoslov. chem. Commun. **19**, 1954, p. 1 162.
12. Scribner, W. Analiza chelatometrică a amestecului Mn—Mg și Mn—Zn; ionul fluor ca agent de demascare. În: Analyt. Chem. **31**, nr. 2, febr. 1959, p. 273—275.
13. Genkichi Nakagawa. Determinarea Zn în prezența Ni și determinarea succesivă a Cd și Zn cu întrebuințarea EDTA În: J. Chem. Soc. Japan — pure chem. sect **80**, nr. 9, sept. 1959, p. 1 015—1 018.
14. Fritz, J. S., Richard, M. J. și Bystroff, A. S. Titrare complexometrică, după separarea cu cupferonă. În: Anal. chem., **29**, nr. 4, apr. 1957, p. 577—579.
15. Wilkins, D. H. și Hibbs, L. E. Separarea Al, Ni, Co, Cu, Fe. În: Anal. chimica acta, **18**, 1958, p. 372.
16. Anderwand, T. R. și Nichols, P. N. R. Determinarea Zn în feritele de Zn—Mn și alte ferite. În: The Analyst, **86**, nr. 10, oct. 1961, p. 676—680.
17. Savidan, L. La chromatographie, Dunod, Paris, 1958.
18. Pollard, H. T. Metode cromatografice în analiza anorganică, Dunod, Paris, 1953.
19. Samuelson, O. Schimbători de ioni în chimia analitică, 1954.
20. Selmon, J. E. Tehnica schimbătorilor de ioni. În: Laboratory practice **9**, nr. 8, aug. 1960, p. 571—576.
21. Ionescu, T. Schimbători de ioni. Editura tehnică, București, 1961.
22. Ariel, M. și Kirovac, E. Separarea Sb, Zn, Pb, Cu prin schimbători de ioni. În: Talanta, **64**, nr. 4, apr. 1961, p. 214—293.
23. Kolosuna, N. P. Îndepărtarea prin schimb de ioni a unor mici cantități de Cu, Pb, Zn din soluția de $NiCl_2$. În: J. prikl. himii, **33**, nr. 2, febr. 1960, p. 2 475—2 480.
24. Cheng, K. J. Asupra întrebuințării PAN ca indicator la titrarea complexometrică a Cu, Cd, Zn, Ni. În: F.Z. für anal. Chem., **165**, nr. 12, dec. 1958, p. 138.
25. Flaska, N. Microtitrări complexometrice cu PAN ca indicator (dozarea Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Pb). În: The chemist analyst, **45**, nr. 2—3, febr.-mart. 1956.
26. Bărcănescu, V. și Potamian, E. Analiza rapidă a silicaților. În: Rev. Chim., **12**, nr. 11, noiemb. 1961, p. 670.
27. Jukovitzky, A. K. Erorile în analiza cromatografică datorită separării incomplete. În: Zavods. labor., nr. 7, iul. 1958, p. 382.

Combinatul de îngrășăminte cu azot—Piatra Neamț, hala mașinilor



Al. Gh. Ionescu şi Aurora Anghelescu

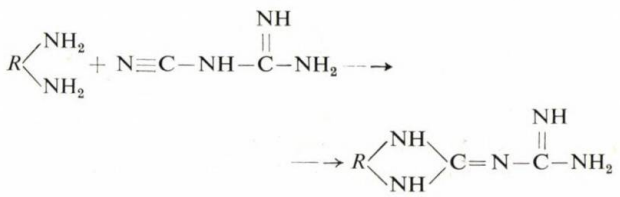
ANALIZA POLIETILENPOLIAMINELOR PRIN CROMATOGRAFIA DE GAZE

Polietilenpoliaminele se obţin din dicloretan şi amoniac prin reacţii în trepte. În prezent aceste substanţe sînt produse într-o instalaţie experimentală a Institutului Chimigaz la Rişnov, constituind produse secundare ale sintezei etilendiaminei.

În cadrul unor lucrări efectuate la ICECHIM, polietilenpoliaminele au fost utilizate drept materie primă în reacţia de condensare cu diciandiamida, în urma căreia se obţin substanţe cu proprietăţi de fixatori în vopsirea cu coloranţi direcţi.

Polietilenpoliaminele luate în consideraţie reprezintă seria homologă compusă din: dietilentriamina (DETA), trietilentetraamina (TETA), tetraetilenpentaamina (TEPA) şi pentaetilenhexaamina (PEHA); un interes deosebit pentru sinteză îl prezintă DETA şi TETA. În tabela 1 sînt date formulele şi punctele de fierbere ale primilor patru componenţi din seria etilenaminelor.

Condensarea polietilenpoliaminelor cu diciandiamida duce la produşi a căror structură nu a fost pînă în prezent pe deplin stabilită. Mersul cel mai probabil al reacţiei ar fi interacţiunea funcţiilor terminale aminice cu funcţia nitril:



În această situaţie se impune un control riguros al reactanţilor. Întrucît reacţia se efectuează cu amestecuri de polietilenpoliamine, este necesară determinarea proporţiilor dintre acestea pentru a se putea stabili proporţia de grupe active şi o greutate moleculară medie.

Datele furnizate de literatura de specialitate asupra acestor substanţe se restrîng doar la dozarea unui singur component, TETA; se indică dozarea spectrofotometrică sau prin titrare cu $KMnO_4$ [1].

Metoda de analiză prin cromatografia de gaze a fost luată în consideraţie datorită posibilităţii efectuării unei determinări totale şi unitare a componenţilor amestecului de reacţie într-un timp foarte scurt.

Tabela 1

PUNCTELE DE FIERBERE ALE ETILENAMINELOR

Substanţa	Formula	760 mm (°C)	50 mm (°C)
Etilendiamină (EDA)	$H_2N-CH_2CH_2-NH_2$	117,2	48
Dietilentriamină (DETA)	$H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-NH_2$	206,7	123
Trietilentetraamină (TETA)	$H_2N-(CH_2CH_2NH)_2-CH_2CH_2-NH_2$	277,5	183
Tetraetilenpentaamină (TEPA)	$H_2N-(CH_2CH_2NH)_3-CH_2CH_2-NH_2$	–	238

Punerea la punct a metodei de analiză a necesitat, pe de o parte, găsirea coloanei de separare, şi, de pe altă parte, stabilirea condiţiilor de lucru.

Coloana

Caracteristică pentru aminele alifatice este tendinţa pronunţată de a stabili legături de valenţă secundară puternice pe suprafeţe adsorbante, prin intermediul funcţiilor aminice.

Pentru o separare bună, o primă problemă o constituie alegerea unui suport şi a unei faze staţionare care să prevină într-o măsură cît mai mare efectul forţelor de valenţă secundară puternice.

Convenabile din acest punct de vedere au fost găsite ca suport Cromosorb W şi ca fază staţionară lichidă unsoarea Apiezon L.

O serie de încercări preliminare au fost efectuate pe o coloană cu 20% gr. Apiezon. Deşi separarea a fost satisfăcătoare, nu a putut fi evident fenomenul de retenţie amintit, care s-a manifestat sub forma «cozilor de eluţie» pronunţate; acestea furnizează erori în măsurarea suprafeţelor vîrfurilor.

O micşorare importantă a cozilor a fost realizată cînd s-a lucrat cu o coloană în care cantitatea de fază staţionară a fost redusă la 10% gr.

De altfel, reducerea conţinutului în fază staţionară este recomandată şi pentru alte motive, în cazul analizei cromatografice a substanţelor cu puncte de fierbere ridicate [2], şi anume: reducerea timpului de eluţie şi scăderea temperaturii de lucru. Acestea duc la evitarea reacţiilor de descompunere termică şi la mărirea sensibilităţii şi preciziei detectoarelor. Aceste elemente compensează într-o bună măsură erorile care se datoresc abaterilor de la o eluţie ideală.

Se menţionează că există indicaţii asupra posibilităţii de reducere a adsorbţiei suportului Cromosorb W prin impregnare cu NaOH. Această metodă a fost încercată pentru separarea unui amestec de amine alifatice inferioare [3]. Cîteva încercări preliminare executate de noi ne îndreptăţesc să credem că această metodă are o influenţă satisfăcătoare şi asupra separării polietilenpoliaminelor.

Condiţii de lucru

Toate separările au fost executate pe Cromosorb W, granulaţie 0,5 mm, cu 10% unsoare Apiezon L, în coloană de 2 m lungime şi 8 mm diametru.

Determinările au fost efectuate cu aparatul FRACTOVAP (fabricaţie Carlo Erba), utilizînd un detector cu termistoare, în următoarele două variante:

a. Pentru analiza unui amestec al celor patru componente DETA, TETA, TEPA, PEHA, s-a lucrat în condiţiile următoare:

— temperatura coloanei 170°C;

— temperatura de vaporizare 300°C;

— gaz eluant: hidrogen cu presiunea la intrare în coloană 0,35 at şi debit 54 cm^3/min.

b. Pentru analiza unei fracţiuni înguste care a conţinut numai etilendiamină şi DETA, s-a lucrat în condiţiile următoare:

— temperatura coloanei 130°C;

— temperatura de vaporizare 240°C;

— gaz eluant: hidrogen cu presiunea la intrare în coloană 0,7 at şi debit 140 cm^3/min.

Rezultate experimentale

Materia primă utilizată pentru sinteza de fixatori a fost constituită din doi componenţi activi principali: DETA şi TETA. Analiza a avut drept scop determinarea concentraţiilor acestora în mediul de reacţie utilizat.

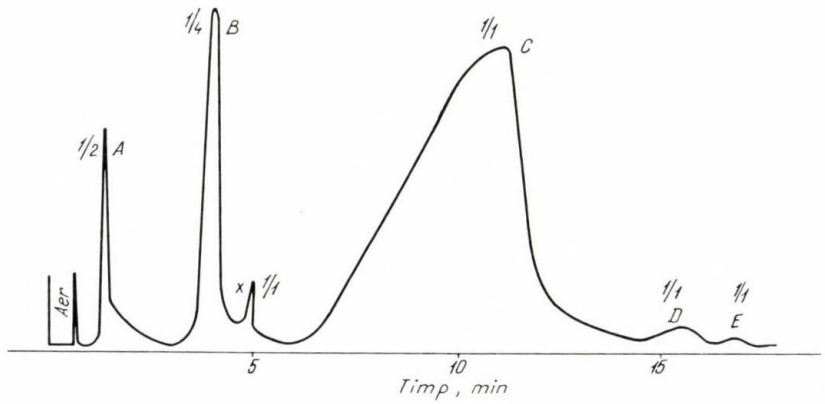


Fig. 1. Cromatograma unui amestec de polietilenpoliamine obţinută în condiţiile date la punctul 2, *b*: *A* — NH_3 + EDA; *B* — DETA; *C* — TETA; *D* — TEPA; *E* — PEHA; *X* — neidentificat.

Cromatograma din figura 1 arată rezoluţia, în condiţiile indicate la punctul *a*, a componenţilor DETA şi TETA şi a altor componenţi prezenţi în amestec. După cum se observă, ordinea eluării urmează ordinea greutăţilor moleculare, respectiv a punctelor de fierbere.

Identificările au fost executate prin măsurarea volumelor de reţinere. Pentru EDA, DETA şi TETA au fost utilizate substanţe pure; pentru TEPA şi PEHA s-au utilizat fracţiuni înguste de distilare, cu un conţinut ridicat în component principal.

Componentul X, probabil un produs secundar de reacţie, nu a fost identificat.

Probele au avut şi un conţinut în amoniac, care în condiţiile de lucru arătate nu a putut fi separat, fiind eluat o dată cu EDA. Punerea în evidenţă a amoniacului a fost făcută cînd s-a lucrat în condiţiile date la punctul *b*. În acest caz amoniacul se separă net de etilendiamină (fig. 2).

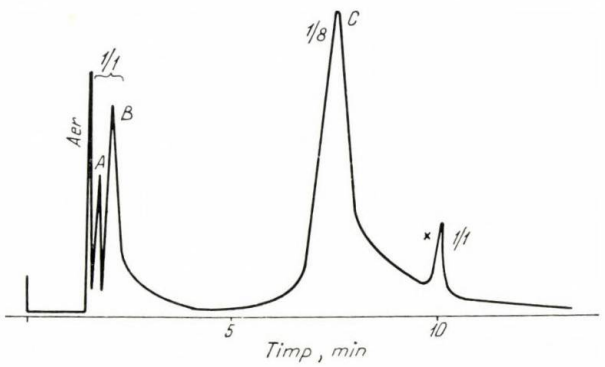


Fig. 2. Cromatograma unei fracţiuni avînd dietilentriamină drept component principal, obţinută în condiţiile de lucru date la punctul 2, *a*: *A* — NH_3; *B* — DETA; *C* — TETA; *D* — TEPA; *X* — neidentificat.

Tot în aceleaşi condiţii a fost executată şi analiza unui amestec avînd drept component activ numai DETA.

Calculul procentual a fost efectuat prin metoda raportării ariilor vîrfurilor la suma ariilor. Acest lucru a fost permis datorită utilizării drept gaz eluant a hidrogenului şi faptului că constituenţii principali ai amestecului, făcînd parte dintr-o serie homologă, au conductivităţi termice de valori apropiate. Verificarea metodei a fost făcută cu amestecuri sintetice compuse din EDA, DETA şi TETA.

Se consideră că componentul neidentificat nu a putut avea o influenţă sensibilă asupra calculului concentraţiilor substanţelor active, întrucît a apărut în cantităţi mici (1,5—2%).

Determinarea conţinutului în amoniac a fost făcută în modul următor. Prin eluarea componenţilor în condiţiile de la punctul *a* (la 170°C) s-a stabilit concentraţia globală NH_3+EDA. Prin eluarea aceleiaşi probe în condiţiile punctului *b* (la 130°C), NH_3 apare separat faţă de EDA, şi atunci se poate stabili raportul suprafeţelor $(NH_3)/(EDA)$, echivalent cu raportul în greutate. Întrucît amoniacul este diferit ca natură chimică de EDA, în cazul unui calcul mai exigent, se poate introduce un factor de corecţie al suprafeţei generate de acesta. Acest factor a fost calculat după formula;

$$F = \frac{1/K_{NH_3} - 1/K_{H_2}}{1/K_{EDA} - 1/K_{H_2}},$$

în care:

K_{H_2} este conductivitatea termică a hidrogenului;

K_{NH_3} — conductivitatea termică a amoniacului;

K_{EDA} — conductivitatea termică a etilendiaminei.

Întrucît nu a fost găsită în literatura de specialitate valoarea conductivităţii termice a EDA, aceasta a fost asimilată cu metilamina, $CH_3—NH_2$. Astfel, pe baza datelor găsite [2] a fost calculat $F=0{,}71$.

În consecinţă, dacă aria reală a vîrfului amoniacului este S_R, atunci suprafaţa corectată, S_C, va fi:

$$S_C = F \times S_R$$

Eroarea de reproductibilitate a fost cuprinsă între limitele ± 3,5%, pentru probele avînd drept componenţi principali activi DETA şi TETA (între 70 şi 90%). La probele care au conţinut numai DETA drept component activ, eroarea a fost de ±1,25%.

Sursa principală a erorilor rezidă în eroarea introdusă la măsurarea suprafeţei, datorită «cozilor de eluţie».

Este de aşteptat o scădere a acestor erori în cazul separării componenţilor în regim programat de temperatură.

Institutul de cercetări chimice-ICECHIM
Lucrarea a intrat în redacţie la 2.03. 1964

Bibliografie

1. Gorog, S. şi Beck, M. T. Acta Universitatis Szegediensis. Acta Physica et Chimica, nr. 3, 1957, p. 91—94 (English).
2. Nogarre, S. D. şi Juuvet, R. S. Gas-liquid chromatography, Ed. Interscience Publishers, 1962.
3. Sze, Y. L., Borke, M. L. şi Ottenstein, D. M. Anal. Chem. nr. 2, febr. 1963, p. 240.

C. Wanyorek

RUBRICA *tinărului inginer*

OȚELURI REZISTENTE LA CALD ȘI REFRACTARE

În construcția cuptoarelor de încălzire sau de topire a agregatelor energetice și chimice se folosesc în proporție crescîndă piese metalice expuse concomitent unor solicitări mecanice, termice și chimice. Aceste obiecte trebuie să suporte atît greutatea proprie cît și greutatea utilă, fiind, în același timp, expuse acțiunii gazelor de ardere sau gazelor din atmosferele controlate, de protecție sau active. Ele vin în contact cu prafuri industriale, zgure, cenuși, topituri de aliaje metalice sau de săruri.

Realizarea acestor piese din aliaje calitativ corespunzătoare reprezintă deseori condiția fundamentală care trebuie îndeplinită pentru a se putea construi utilaje moderne și a introduce o tehnologie avansată, care să asigure o înaltă productivitate a procesului tehnologic, o calitate ridicată și un preț de cost scăzut al produselor.

În funcție de temperatura de lucru, de natura mediului și de solicitările mecanice, se pot folosi diferite tipuri de oțeluri, și anume: pînă la 350—400°C oțeluri rezistente la cald perlito-feritice, nealiate sau slab și monoaliate și pînă la 400—550°C oțeluri ferito-perlitice rezistente la cald, slab sau mediu și complex aliate (tabelele 1 și 2).

Condițiile de executare a tratamentului termic rezultă din compoziția și grosimea pieselor. Pentru a obține o structură cît mai stabilă după îmbunătățire, piesele vor fi supuse înainte de utilizare unei recoaceri prelungite, la un nivel situat cu 50, de preferat chiar cu 100 pînă la 150°C deasupra temperaturii de utilizare.

Pentru utilizări la temperaturi superioare celei de 550°C este necesar să se recurgă la oțelurile inoxidabile și refractare, austenitice, feritice sau martensitice (tabela 3, grupele *a* și *b*). Aceste oțeluri sînt aliate puternic fie cu crom, fie cu crom și nichel, la care se pot adăuga cobalt, molibden, wolfram, niobiu, care, împreună cu cromul, asigură o rezistență mecanică la cald ridicată. Alte elemente, ca aluminiul și siliciul, asigură, împreună cu cromul, o rezistență chimică ridicată. Un rol special îl au elemente ca titanul, niobiul sau tantalul, care servesc la obținerea unei structuri stabile la temperaturile de utilizare cele mai ridicate. La temperaturi medii, un conținut ridicat de carbon este favorabil creșterii rezistenței la cald. La temperaturi ridicate, însă, carbonul are un efect negativ prin coborîrea punctului de fuziune al aliajului, care poate să scadă pînă la 1 150°C. Aceste oțeluri acoperă domeniul de la 500 la 600°C.

În figurile 1 și 2 este reprezentată structura de echilibru (obținută după încălziri și răciri foarte lente, cu menținere finale lungi) a aliajelor fier-carbon-crom și fier-carbon-crom-nichel.

De la 600°C în sus se folosesc exclusiv oțelurile austenitice (tabela 3, grupa *a* și fig. 2).

Sulful și seleniul, eventual și fosforul, se adaugă pentru a ușura prelucrarea prin așchiere a oțelurilor feritice și austenitice. Aceste elemente fac ca așchia să devină sfărîmicioasă și scurtă.

În figura 3 sînt reprezentate temperatura în °C, rezistența la fluaj, în funcție de temperatura de lucru la oțelurile refractare și inoxidabile feritice și martensitice, aliate cu crom, și la cel austenitice, aliate cu crom și nichel, determinate în condițiile realizării unei deformări plastice permanente de maximum 1%, după o menținere de 10 000 ore la temperatura de lucru.

În figura 4 este reprezentată rezistența la rupere sub sarcină constantă a oțelurilor refractare și inoxidabile aliate cu crom și nichel, în funcție de temperatura de lucru determinată în condițiile realizării unei deformări permanente de maximum 1%, după o menținere de 1 000 de ore la temperatura de lucru.

În figura 5 sînt reprezentate pierderile de metal prin oxidare—formare de scorii—în funcție de temperatură, la diferite tipuri de oțeluri refractare și inoxidabile (tabela 3). Pierderile s-au determinat după 12 cicluri de încălzire-răcire, fiecare operație durînd 30 min.

Oțelurile redate în tabela 3 se pot folosi și la temperatura ordinară sau la temperaturi puțin ridicate, ca material inoxidabil și anticorosiv. În acest caz, oțelurile martensitice se îmbunătățesc prin călire la 950—1 000°C în ulei și revenire prin fierbere în apă sau ulei. Revenirile înalte între 450 și 600°C înrăutățesc mult rezistența la coroziune a acestor oțeluri. Oțelurile feritice se călesc la 700—850°C în aer sau apă (răcire rapidă, pentru evitarea fragilizării la 475°C), iar cele austenitice se călesc la 1 000—1 150°C în apă (piese groase) sau în aer (piese subțiri). Din cauza conductibilității reduse, oțelurile redate în tabela 3 și, în special,

Tabela 1

OȚELURI FERITO-PERLITICE REZISTENTE LA CALD, COMPOZIȚII

Grupa	Oțel nr.	Compoziția, %						Temperatura maximă de utilizare, °C
		C	Mn	Si	Cr	Mo	V	
Oțeluri nealiate sau slab și monoaliate								
A	11	0,42 0,50	0,50 0,80	0,15 0,35	max. 0,30	—	—	350 pînă la 400
	12	0,10 0,18	0,90 1,20	0,30 0,50	—	—	—	
	13	0,27 0,34	1,20 1,50	0,15 0,35	max. 0,30	—	—	
	14	0,34 0,42	0,90 1,20	0,70 0,90	—	—	—	
	15	0,30 0,37	0,50 0,80	0,15 0,30	0,90 1,20	—	—	
Oțeluri slab sau mediu și complex aliate								
B	21	0,30 0,37	0,50 0,80	0,15 0,35	0,90 1,20	0,15 0,25	—	400 pînă la 500 (550)
	22	0,12 0,20	0,50 0,80	0,15 0,35	—	0,25 0,35	—	
	23	0,19 0,26	0,50 0,80	0,15 0,35	0,80 1,10	0,20 0,30	—	
	24	0,18 0,26	0,50 0,80	0,20 0,40	0,90 1,20	—	0,18 0,25	
	25	0,20 0,28	0,30 0,60	0,15 0,35	1,20 1,50	0,50 0,60	0,15 0,25	
	26	0,15 0,20	0,30 0,50	0,80 1,00	1,20 1,40	1,00 1,20	0,30 0,50	

Observație. Oțelurile din grupa *A* se folosesc în stare recoaptă sau îmbunătățită. Cele din grupa *B* numai îmbunătățită.

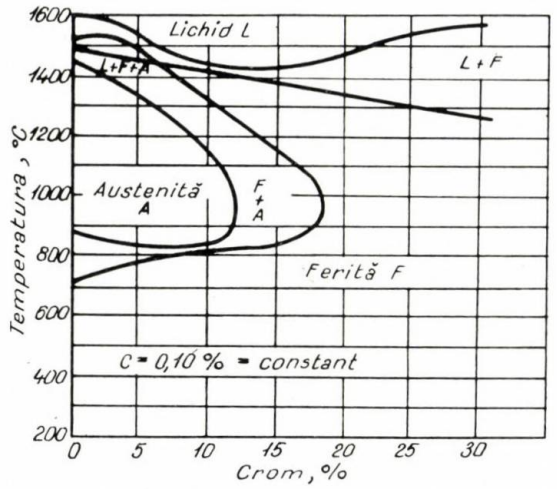


Fig. 1.

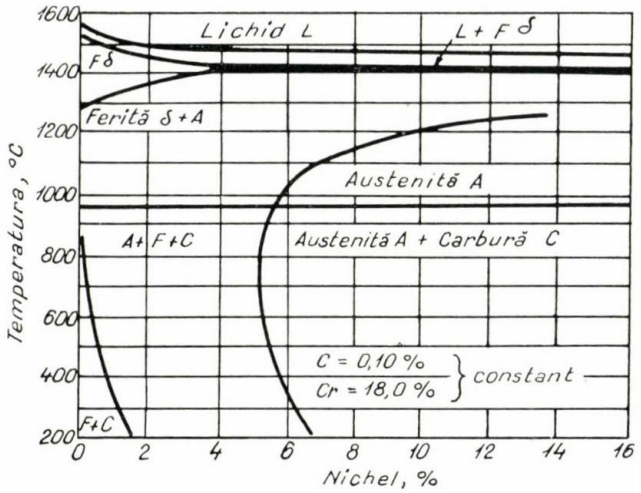


Fig. 2.

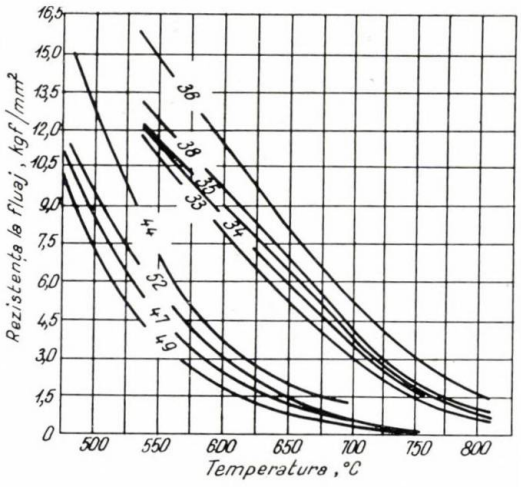


Fig. 3.

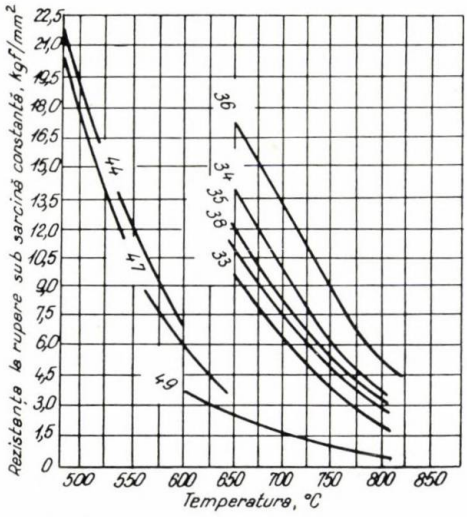


Fig. 4.

cele austenitice se vor încălzi foarte lent pînă la temperatura de 600°C, de la care în sus, devenind plastice, permit viteze de încălzire mari.

Menținerile îndelungate, încălzirile și răcirile repetate la care sînt supuse în exploatare fac ca structurile feritică sau austenitică ale oțelurilor refractare să nu poată fi perfect stabile. Se produc o serie de procese de dizolvare, precipitare și formare de faze noi, creșterea granulației. Aceste transformări influențează mai puțin rezistențele mecanică și chimică la temperaturi înalte, dar modifică foarte mult proprietățile la temperatura normală.

Este necesar ca la alegerea calității materialului și la dimensionarea pieselor să se țină seamă nu numai de condițiile de mediu și de sarcinile la temperatură înaltă, ci și de sarcinile și proprietățile la temperatură normală. Se va mai ține seamă, în special, de defectele oțelurilor refractare, care, apărînd și la temperaturile înalte, se manifestă deosebit de intens la temperaturile joase. Dintre aceste defecte menționăm în mod special fragilizările și coroziunea intercristalină.

La oțelurile feritice se produce o fragilizare la temperaturi joase, ca urmare a unei încălziri prelungi în intervalul 450—525°C sau la parcurgerea lentă a acestui interval fie la încălzire, fie la răcire. Este așa-numita «fragilizare la 450°C». Această fragilizare crește cu conținutul de crom, începînd de la 13% Cr în sus. Fragilitatea dispare printr-o scurtă încălzire la 550°C, urmată de o răcire suficient de rapidă.

Prin menținere îndelungată în jurul temperaturii de 700°C (între 650 și 850°C), oțelurile feritice, conținînd crom între 13 și 70%, se fragilizează prin precipitarea fazei σ (fig. 6).

Practic, precipitarea nu se produce decît în oțeluri conținînd peste 20% Cr.

Tabela 2

OȚELURI FERITO-PERLITICE REZISTENTE LA CALD, PROPRIETĂȚI

Grupa	Oțel nr.	Limita de curgere (plasticitate) la cald, la diferite temperaturi, °C				Limita de fluaj σ_{DVH} la diferite temperaturi, °C			
		200	300	350	400	400	450	500	550
A	11	28	22	19	16	11	8	4	—
	12	29	22	20	19	17	13	6	—
	13	35	26	24	21	15	9	4	—
	14	40	30	27	23	16	9	4	—
	15	45	35	31	27	20	11	5	—
B	21	50	40	37	33	28	20	11	—
	22	29	24	22	19	17	15	12	4
	23	50	40	37	33	28	20	11	4
	24	50	38	35	31	27	19	10	4
	25	60	50	48	45	40	30	20	10
	28	70	59	56	52	50	45	30	20

Prin menţinere îndelungată la temperaturi înalte de peste 900°C se produce o fragilizare prin creşterea ireversibilă a granulaţiei, întrucît această creştere nu se mai poate anula prin tratament termic.

Aceleaşi fragilizări se produc din aceleaşi cauze şi la oţelurile austenitice, cu observaţia că, acestea fiind în sine mult mai tenace decît cele feritice, proprietăţile lor au mai puţin de suferit de pe urma acestor defecte.

Un fenomen caracteristic mai mult pentru oţelurile austenitice, dar care se întîlneşte şi la cele feritice, este aşa-numita coroziune intercristalină.

La temperatura ordinară, carbura de crom, Cr_4C, nu este solubilă în austenită decît într-o proporţie foarte mică, corespunzătoare unui conţinut maxim de 0,02% C în soluţia solidă. La creşterea temperaturii are loc o creştere însemnată a solubilităţii carburii de crom în austenită. La răcire, soluţia solidă de Cr_4C în fierul -γ devine suprasaturată. Dacă răcirea se face rapid, prin călire în apă sau eventual în aer (numai pentru piese subţiri), soluţia solidă se menţine mai departe în stare de dezechilibru. Dacă însă răcirea se face lent, carbura de crom se precipită din soluţie în intervalul dintre 850 şi 600°C. Precipitarea se produce şi în cazul cînd soluţia solidă omogenă, austenită, obţinută prin călire, este reîncălzită (două ore) în intervalul critic 600—850°C (fig. 7).

Precipitarea se produce aproape exclusiv între cristalele de austenită sub forma de reţea fragilă.

Acelaşi fenomen se produce la sudarea oţelurilor austenitice. Pe ambele părţi ale sudurii se formează cîte o bandă paralelă cu ea, în care temperatura a fost cuprinsă între 600 şi 850°C. În aceste benzi se produc precipitarea carburii de crom, fragilizarea la rece şi deschiderea căii de acces pentru coroziunea intercristalină la cald şi la rece.

În oţelurile austenitice, implicit sudurile austenitice, care se folosesc în exploatare la temperaturi joase, coroziunea intercristalină, respectiv precipitarea carburii de crom, se împiedică, sau — dacă s-a şi produs — se anulează printr-o încălzire scurtă de o jumătate de oră, la 1 100°C, urmată de o răcire rapidă prin călire în apă sau în aer, după cum este vorba de piese groase, cu o conformaţie simplă, sau de piese subţiri, cu o conformaţie complicată, variaţii de secţiuni, intrînduri, colţuri etc. În figura 8 este reprezentată structura după călire a oţelurilor austenitice crom-nichel funcţie de compoziţie.

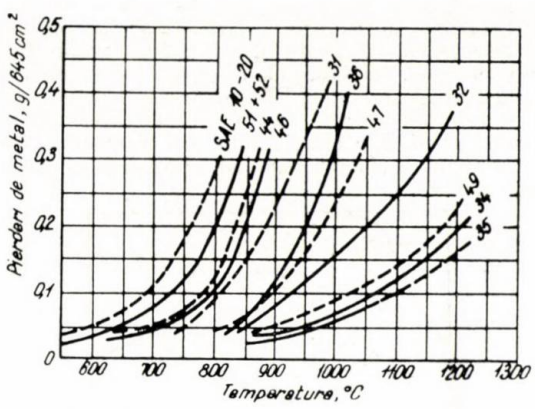


Fig. 5.

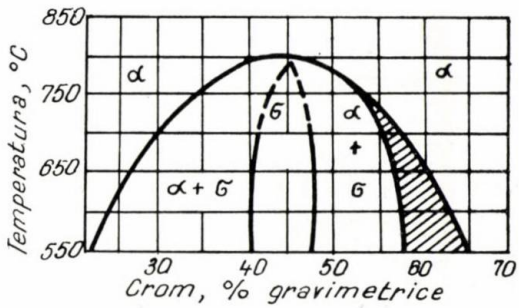


Fig. 6.

Un mod simplu pentru a preveni coroziunea intercristalină este scăderea conţinutului de carbon din oţel sub 0,06% C, pînă aproape de 0,02% C. Cantitatea relativ mică de carburi, care se formează pe seama excesului de maximum 0,04% carbon, deşi se separă intercristalin, nu formează totuşi reţele continue, ceea ce le face mai puţin periculoase.

Tabela 3

OŢELURI REFRACTARE ŞI INOXIDABILE (GRUPELE *a* ŞI *b*)

Grupa	Oţel nr.	Temperatura maximă de utilizare în regim		Compoziţia, %					Alte elemente
		continuu	intermitent	C max.	Mn max.	Si	Cr	Ni	
a	31	870	780	0,08—0,20	2,0	1,0	17—19	8—10	—
	32	920	870	0,08—0,20	2,0	2—3	17—19	8—10	—
	33	870	780	0,08	2,0	1,0	18—20	8—11	—
	34	1 090	980	0,20	2,0	1,0	22—24	12—15	—
	35	1 090	1 030	0,25	2,0	1,5	24—26	19—22	—
	36	900	800	0,10	2,0	1,0	16—18	10—14	Mo = 2—3
	37	870	780	0,08	2,0	1,0	17—19	8—11	Ti = 5 × C
	38	870	780	0,08	2,0	1,0	17—19	9—12	Nb sau Nb-Ta = 10 × C min.
b	41	670	760	0,15	1,0	0,5	11,5—13,0	—	—
	42	670	760	0,08	1,0	1,0	11,5—13,5	—	Al 0,1—0,3
	43	—	—	0,15	1,0	1,0	12—14	—	Al 3,5—4,5
	44	670	760	0,15	1,0	1,0	11,5—13,5	—	—
	45	670	760	0,15	1,0	1,0	11,5—13,5	1,25—2,50	—
	46	670	760	0,15	1,25	1,0	12—14	—	P, S sau Se min 0,7; Cr, Mo max. 0,60
	47	810	870	0,12	1,0	1,0	14—18	—	Mo 0,75 max.
	48	—	—	0,95—1,20	1,0	1,0	16—18	—	Mo 0,75 max.
	49	1 030	1 090	0,35	1,0	1,0	23—27	—	Cu 0,9—1,25
c	51*	500	—	0,10	1,0	1,0	4— 6	—	N 0,25 max.
	52*	500	—	0,1 max.	1,0	1,0	4— 6	—	—
	61	—	—	0,15—0,25	0,3—0,6	0,3	—	—	—

Observaţie: grupa *a* — oţeluri austenitice; grupa *b* — oţeluri feritice (42, 43, 47, 49) şi martensitice (restul); grupa *c* — oţeluri rezistente la hidrogen sub presiune (fac trecerea la grupa *B*, tabelele 1 şi 2); oţelul 61 = SAE 10—20, serveşte la ilustrarea figurii 5; S max. = 0,03%; P max. = 0,04% la toate oţelurile.

* Aceste oţeluri din grupa *c* se pot elabora şi cu adaosuri de Mo, Si, T, Nb, Al.

Pentru oţelurile austenitice care lucrează la temperaturi înalte sau trebuie sudate, există, afară de scăderea conţinutului de carbon arătată, un singur mijloc de a împiedica precipitarea carburii de crom, fragilizarea la rece şi coroziunea intercristalină, şi anume aşa-numita stabilizare. Aceasta comportă executarea a două operaţii: *1)* alierea oţelului cu elemente care formează carburi cu o energie mult mai mare decît cromul, cum sînt titanul, niobiul, tantalul, zirconiul; *2)* aplicarea

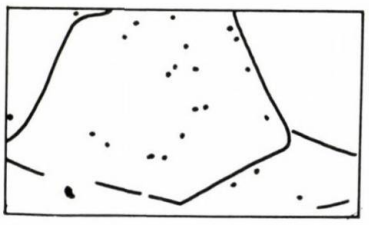


Fig. 7.

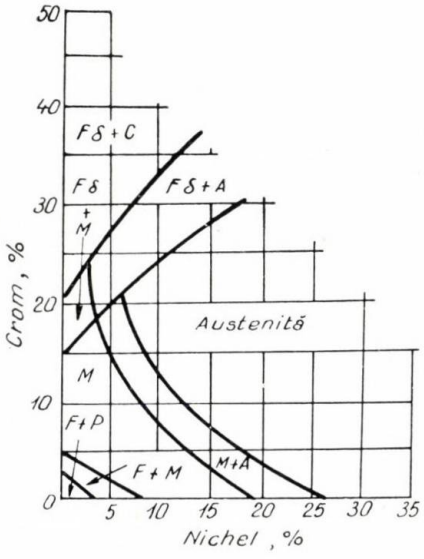


Fig. 8.

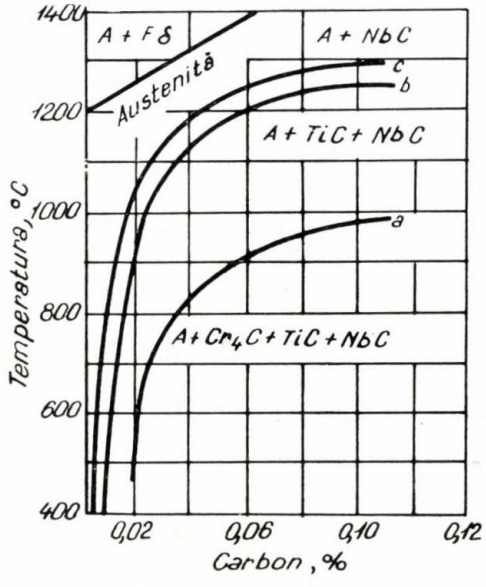


Fig. 9.

unui tratament termic special, de stabilizare, care constă din două etape: întîi omogenizarea perfectă a soluţiei solide, prin austenitizare la 1 250°C şi dizolvarea tuturor carburilor: de crom, titan, niobiu, tantal etc. urmată de o călire în apă rece. Se face apoi (etapa a doua) o reîncălzire rapidă la 980—1 000°C, cu o menţinere de o oră, adică într-un domeniu de temperaturi în care, conform figurii 9, carbura de crom, Cr_4C, este perfect solubilă în austenită, în timp ce pentru carburile de titan, niobiu etc. soluţia solidă este suprasaturată, deci gata să precipite aceste carburi. Această precipitare se produce foarte repede sub forma unor carburi globulare, de titan, niobiu etc. fine, uniform distribuite în toată masa cristalului de austenită, adică sub o formă perfect nevătămătoare, din contră, chiar utilă pentru sporirea rezistenţei la fluaj, la temperaturi înalte de lucru (fig. 10).

În figura 11 se reprezintă schematic microstructura oţelului nr. 37 stabilizat şi supus apoi unei încălziri critice de două ore la temperatura de sensibilizare de 650°C. Se constată că nu apar precipitări de carburi de crom între cristale, materialul este stabilizat, el suportă fără pericol încălziri la temperaturi inferioare celei de sensibilizare.

În prezent se preferă efectuarea stabilizării cu niobiu, ale cărui carburi sînt şi mai stabile decît carburile titanului şi permit efectuarea stabilizării la o temperatură cu 40°C mai înaltă decît titanul, ceea ce echivalează cu o ridicare corespunzătoare a temperaturii maxime de lucru. Totodată niobiul măreşte şi rezistenţa mecanică la cald.

Stabilizarea este valabilă pentru utilizarea aliajului în intervalul cuprins între temperatura normală şi temperatura maximă de stabilizare, egală cu 980°C. Se recomandă ca în exploatare această temperatură să nu fie depăşită.

Sudarea oţelurilor refractare este posibilă. În cazul sudării cu flacără, aceasta va fi neutră, pentru a evita carburări nedorite. Oţelurile austenitice se sudează cel mai bine.

Călirea, în cazul utilizării la rece, stabilizarea, în cazul utilizării la cald, sau în ambele cazuri folosirea oţelurilor cu un conţinut mai mic de 0,06% C asigură cel mai bine protecţia împotriva coroziunii intercristaline.

În privinţa pierderilor de metal prin oxidare, oţelurile refractare se comportă cel mai bine în atmosfere formate din aer sau din amestecuri de gaze oxidante. Atmosferele reducătoare, împiedicînd oxidarea superficială, nu permit formarea peliculei protectoare de oxizi şi permit pătrunderea altor gaze vătămătoare. Gazele carburante, inclusiv flacăra de sudură necontrolată şi, în aceeaşi măsură, corpurile solide sau lichide carburante, determină formarea carburilor de crom, formarea reţelei intercristaline de carburi, deci fragilizarea, sărăcirea în crom a soluţiei de bază şi slăbirea rezistenţei ei faţă de atacul substanţelor corosive.

Atmosferele cu mult azot determină formarea de nitruri de aluminiu sau de crom, care fragilizează şi ele. Atmosferele sulfuroase determină formarea eutecticului Ni-NiS, care are o temperatură de topire de numai 624°C, şi prin aceasta scade foarte mult rezistenţa oţelului la temperaturi relativ joase. Lichidele sub presiune, metalele topite, ca plumbul, zincul, arama, aluminiul şi aliajele lor, aliajele antifricţiune, topiturile de săruri, clorurile, cianurile etc., toate atacă oţelurile refractare.

Sub efectul presiunii (300 at) şi al temperaturii (400—600°C) hidrogenul difuzează în oţelurile carbon şi le decarburează prin descompunerea cementitei, cu formare de gaz metan. Prin aceasta, structura se rarefiază şi se slăbeşte rezistenţa. Carburile de crom nu sînt descompuse de hidrogen. De aceea, pentru utilajul de rafinării, sinteza amoniacului etc. se folosesc oţeluri cu 4—6% Cr (tabela 3, grupa *c*). În condiţii mai grele se preferă oţelurile austenitice.

Piesele confecţionate din oţeluri refractare (tabela 3), care se folosesc la temperaturi ridicate, trebuie supuse unor tratamente termice de omogenizare şi detensionare a structurii, înainte de a fi introduse în procesul de producţie. Aceste tratamente constau dintr-o călire în apă sau aer, la 700—800°C pentru oţelurile feritice şi la 1 000—1 150°C pentru cele austenitice, iar cele martensitice se vor căli la 950—1 000°C în ulei. În continuare, toate aceste oţeluri se vor supune unei recoaceri de lungă durată, 2—50 de ore la temperaturi cu 50—150°C superioare celei de exploatare.

Prezenţa feritei —δ în structura oţelului favorizează precipitarea fazei σ. În consecinţă se va evita încălzirea excesivă a oţelurilor austenitice la temperaturi care ar putea duce la intrarea în domeniul de apariţie a feritei —δ (fig. 2).

Pentru a li se putea aprecia comportarea în condiţii de exploatare, sau pentru a se putea deosebi între ele, în vederea sortării, oţelurile refractare sînt supuse la diferite încercări.

Prima este determinarea compoziţiei chimice. Se vor căuta elementele de bază: carbon, mangan, siliciu, crom, nichel, azot, apoi elementele suplimentare, ca: wolfram, molibden, vanadiu, aluminiu, cupru, apoi impurităţile care pot avea şi funcţiuni tehnologice: fosfor, sulf, seleniu şi, în fine, elementele stabilizatoare şi dezoxidante: titan, niobiu, tantal, zircon.

Fig. 10.

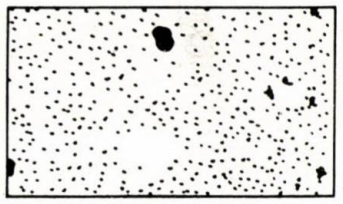


Fig. 11.

Încercarea proprietăţilor mecanice la rece se face numai informativ, sau în cazul utilizării permanente sau temporare la temperaturi normale. Determinarea proprietăţilor la cald este esenţială şi se face prin încercări la fluaj, de durată scurtă sau lungă, ale căror condiţii se determină în funcţie de durata normală de funcţionare (totală sau între două reparaţii capitale) a pieselor respective şi de condiţiile de solicitare mecanică, de temperatură şi de mediu.

Verificarea rezistenţei la coroziune chimică intercristalină se efectuează astfel: se încălzeşte proba 2 ore la 700°C, apoi se răceşte în aer şi se scufundă într-o soluţie fierbinte de sulfat de cupru 10% şi acid sulfuric 10%, în care se menţine 48—72 de ore. Se scoate din soluţie, se spală, se usucă şi se examinează superficial. Se execută proba de cădere pe nicovală: sunetul metalic dat de epruvetă dovedeşte absenţa coroziunii. La proba de îndoire cu 180° nu trebuie să apară fisuri pe partea întinsă.

Determinarea pierderilor de metal prin oxidare (zgurefiere) atmosferică la temperaturile de 550, 750, 950 şi 1 150°C se face în modul următor: epruvetele respective se supun la 12 cicluri de lucru, fiecare compus dintr-o încălzire de 30 min la temperatura de încercare, urmată de o răcire în aer, tot de 30 min. Scopul alternării încălzirilor şi răcirilor îl constituie eventuala fisurare şi exfoliere a peliculei de oxizi, în vederea realizării unor condiţii severe, apropiate de practică. Se folosesc epruvete de $\varnothing = 25 \times 50$ exact măsurate. Pierderea de metal se determină prin cîntărire înainte şi după efectuarea încercării. Înainte de ultima cîntărire se îndepărtează stratul de oxizi, cu peria sau, la nevoie, prin decapare la 60°C într-o soluţie de acid sulfuric 10—12% ($d = 1{,}84$), clorură de sodiu 2—5% şi restul apă. Cîntărirea serveşte şi la determinarea greutăţii specifice, deci şi a volumului specific al aliajului, a cărui cunoaştere este necesară pentru a putea exprima pierderea de metal prin grosimea în mm a stratului de metal îndepărtat.

Pentru determinarea pierderilor de metal prin coroziune chimică în acid azotic sau în alte medii, se procedează astfel: epruvetele, curăţate şi degresate cu alcool, exact măsurate, se scufundă într-o cantitate măsurată de acid azotic 65% care fierbe şi se menţin 48 de ore. Apoi se scot afară şi se repetă acest ciclu de cinci ori. După fiecare ciclu, acidul folosit se înlocuieşte integral cu altul proaspăt. După ultimul ciclu epruvetele se spală, se neutralizează, se usucă şi se cîntăresc. Prin diferenţă se stabileşte pierderea de metal în greutate, care se transformă în grosime a stratului dizolvat, exprimat în mm, pe lună sau pe an.

Probe rapide de identificare

Proba cu magnetul: oţelurile austenitice recoapte nu sînt magnetice, cele feritice sînt foarte puternic magnetice, cele austenitice ecruisate pot fi mai mult sau mai puţin magnetice, nichelul este puternic magnetic, metalul monel este slab magnetic.

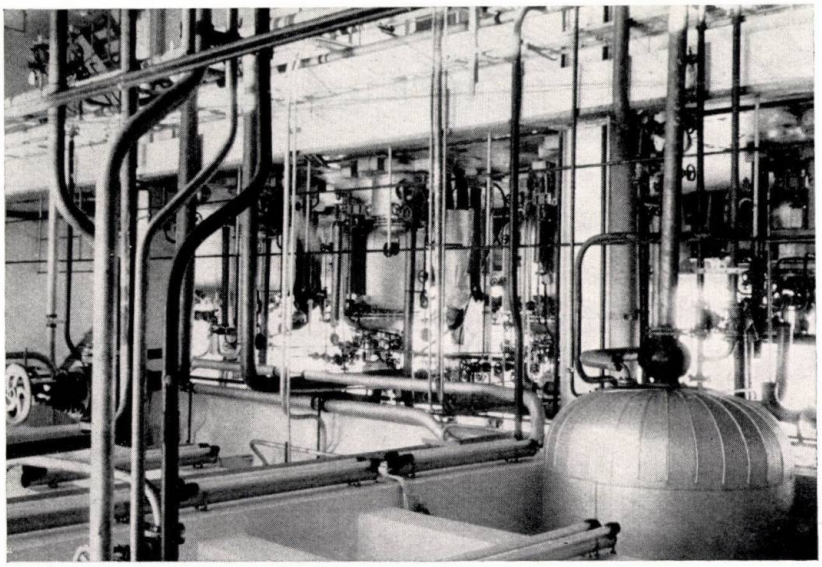
Proba de duritate după călire: oţelurile austenitice, călite la 1 050°C în apă, au sub 160 HB, cele feritice, călite la 1 000°C în ulei, au sub 250 HB, cele martensitice, călite la 1 000°C în ulei, au de la 350 pînă la 400 HB şi mai mult.

Proba de atac cu picătura de acid azotic concentrat: oţelul carbon este atacat slab şi are coloraţia neagră-brună. Oţelurile inoxidabile sau feritice nu sînt atacate. Nichelul pur este slab atacat şi dă o coloraţie verde. Metalul monel se atacă puternic, dînd o coloraţie albastră-verde.

Proba de scîntei: scîntei scurte şi roşii, oţel austenitic, lungi şi albe, oţel feritic (fără carbon), lungi şi roşii, oţel martensitic (cu carbon).

Bibliografie

1. Wanyorek, C. Observaţii în legătură cu terminologia tehnică (limita de curgere). În: Revista Standardizarea, nr. 6, iun. 1960, p. 278—279.
2. Popescu, M. Fluajul şi materiale rezistente la temperaturi înalte. Ed. tehnică, Bucureşti, 1958.
3. ***, Acciai inossidabili Enduro, Fiat, Torino, 1955.
4. ***, Werkstoffhandbuch Stahl und Eisen, Ed. 1953.
5. ***, Metals Handbook, 1948.
6. ***, Memorator de metalurgie, Bucureşti, Ed. tehnică, 1962.
7. Schumann, H. Metalurgie fizică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1962.



Un aspect de la Combinatul de medicamente—Bucureşti.

DETERMINAREA ACIDULUI CIANHIDRIC ÎN ATMOSFERA INDUSTRIALĂ

I. Grigorescu și Gh. Tobă

Acidul cianhidric și sărurile sale — respectiv ionul CN^- este unul dintre cele mai agresive toxice, atît prin rapiditatea cu care acționează asupra organismelor, cît și prin faptul că sînt rare cazurile de salvare în urma intoxicațiilor cianhidrice.

Intoxicația se produce chiar în cazul inhalării unei cantități foarte mici din toxic. În consecință, se impune să se ia măsuri de prevenire cît mai sigure și deci să se cunoască în orice moment concentrațiile de ion CN^- existente în atmosfera diferitelor locuri de muncă, unde apare această noxă.

Dintre metodele de dozare mai des folosite sînt următoarele: argentimetrică, de formare a ferocianurii ferice [1], cu acid picric cînd se formează izopurpurina [2], și metoda de formare a derivaților cian-halogenați și cuplarea ulterioară cu piridină [3] și benzidină [4], pirazolonă [5] sau acid barbituric [6].

Dintre aceste metode, cea a formării izopurpurinei și cuplarea cu piridină-benzidină sînt mai sensibile și uzuale. Totuși, sensibilitatea acestor metode este prea mică față de concentrația maximă admisă pentru HCN (0,3 mg/m³ aer) necesitînd recoltarea unei mari cantități de aer și luarea de măsuri speciale de precauție pentru reușita reacției.

Ținînd seamă de aceste considerente, autorii și-au propus să găsească o metodă capabilă să îndeplinească condițiile cele mai exigente de sensibilitate, precizie și comoditate.

În literatura de specialitate [7] este publicată o metodă pentru dozarea urmelor de acid cianhidric în apă, care se bazează pe următoarele reacții:

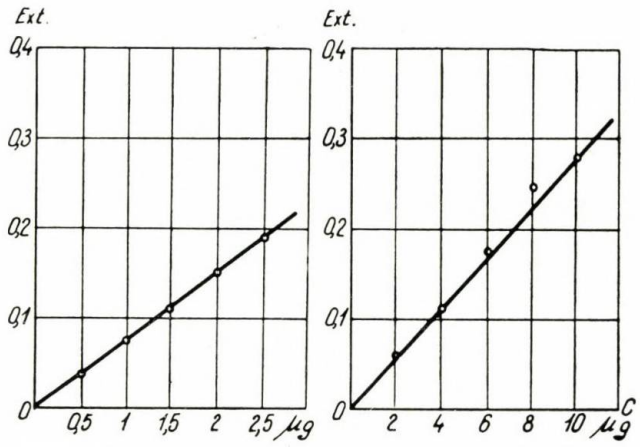
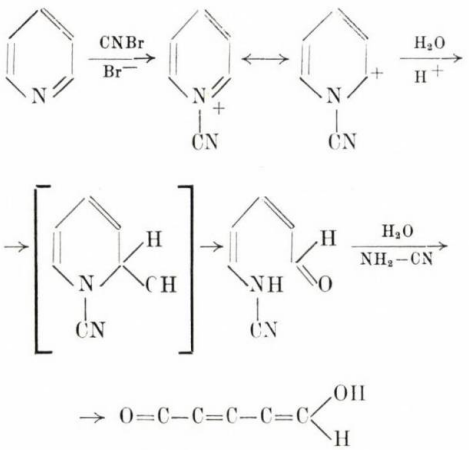


Fig. 1. Metoda brom-piridină-acid barbituric.
Metoda cloramină T-piridină-benzidină.

Ionul CN^- reacționează în mediu neutru sau slab acid, cu bromul, formînd cian-bromul, produs stabil pînă la 61°C, solubil în apă:

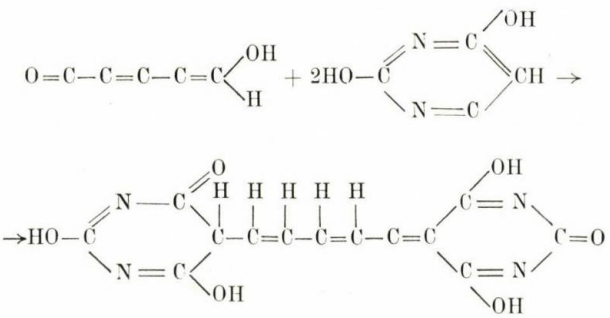
$$CN^- + Br_2 \rightarrow CNBr + Br^-.$$

Brom-cianul reacționează cu piridina, fixîndu-se la atomul de azot și producînd deschiderea ciclului piridinic cu formarea aldehidei glutaconice:



aldehidă glutaconică

Aldehida glutaconică, produs nestabil, cuplează cu ușurință diverși produși ca amine, heterociclii etc., dînd produși complecși colorați. Astfel, cu acidul barbituric formează un compus de culoare violacee, a cărui structură probabil este:



Partea experimentală

Reactivi întrebuinţaţi:

1. Piridină redistilată.
2. Acid clorhidric (1: 3).
3. Acid barbituric soluţie 0,8%.
4. Reactiv piridină-acid barbituric: la 55 ml piridină, se adaugă, în porţiuni şi răcind, 20 ml acid clorhidric (1: 3). Final se adaugă 30 ml soluţie acid barbituric. Amestecul proaspăt preparat este incolor. În timp de 2—3 zile se colorează în galben-portocaliu.
5. Apă de brom saturată.
6. Anhidridă arsenioasă, soluţie 2%.
7. Fosfat monosodic, soluţie normală.
8. Soluţie-etalon *A:* se cîntăresc la balanţa analitică 0,075 g cianură de sodiu şi se aduc într-un balon cotat de 1 000 ml. Se stabileşte titrul soluţiei cu soluţie de azotat de argint *n*/100.
9. Soluţie-etalon *B:* se diluează soluţia *A* într-un balon cotat de 100 ml, astfel ca soluţia finală să conţină 1 μg CN^-/ml.
10. Hidroxid de sodiu soluţie *n*/10.

Recoltarea probelor. În două vase microabsorbante, legate în serie, se pune cîte 1 ml NaOH *n*/10 şi se aspiră 5—10 l aer cu debit de 0,5 l/min.

Modul de lucru. Proba recoltată se aduce cantitativ, într-o eprubetă gradată de 20 ml, spălînd vasele microabsorbante cu cîte 1 ml apă distilată. Se adaugă 2 ml fosfat monosodic sau se neutralizează cu acid acetic 0,2 *n*, se tratează cu 2—3 ml apă de brom saturată (soluţia trebuie să rămînă colorată în galben-brun), se lasă în repaus 2 min. şi se reduce excesul de brom cu soluţie de anhidridă arsenioasă, adăugată cu picătura, pînă la decolorare, fără să se adauge exces (0,25—0,3 ml). Final, se adaugă 5 ml reactiv piridinic şi se completează cu apă distilată pînă la 15 ml. Se lasă 10—15 min pentru dezvoltarea culorii şi se citeşte la fotometru pe filtru verde (570 mμ), pe cuva de 2 cm.

Scara-etalon se face între 0,5—2,5 μg/CN^-.

Dacă reactivii sînt proaspăt preparaţi, se poate folosi apa ca martor.

După prepararea unei soluţii-etalon care conţine 1 μg CN^-/ml, s-a întocmit o scară cu 0,5—1—1,5—2—2,5 μg CN^-, lucrînd conform metodei expuse.

Citirea s-a făcut la un electrofotometru Leifo E. Leitz.

În paralel, s-a executat o scară-etalon cu 2, 4, 6, 8, 10 μg CN^-, folosind metoda cu cloramină T-piridină-benzidină, citirile făcîndu-se la acelaşi aparat; cuva de 1 cm; filtru de 530 mμ.

Extincţiile citite în cele două curbe-etalon sînt arătate în tabela 1.

Tabela 1

Metoda brom—acid barbituric			Metoda cloramină T—benzidină		
concentraţie, μg CN^-	extincţie	factor	concentraţie, μg CN^-	extincţie	factor
0,5	0,04	12,5	2	0,06	33,3
1	0,075	13,3	4	0,11	36,3
1,5	0,11	13,6	6	0,175	34,2
2	0,15	13,13	8	0,25	34,5
2,5	0,19	13,1	10	0,28	35,7
	Media —	13,1			34,8

S-au făcut apoi determinări prin ambele metode, luîndu-se în lucru cantităţi de ioni CN^- cunoscute; rezultatele obţinute sînt indicate în tabela 2.

Examinînd datele înscrise în tabela 2, se observă că prin metoda piridină-benzidină nu sînt decelabile cantităţi mai mici de 2 μg CN^-, iar celelalte probe arată erori mari, care depăşesc cu mult limitele de eroare admise în chimia analitică.

În paralel, s-a executat şi metoda cu acid picric, luîndu-se în lucru aceleaşi cantităţi de ioni CN^- ca mai sus; compararea s-a făcut faţă de o scară de bicromat [2] care corespunde la 2, 4, 6, 8, 10 μg CN^-.

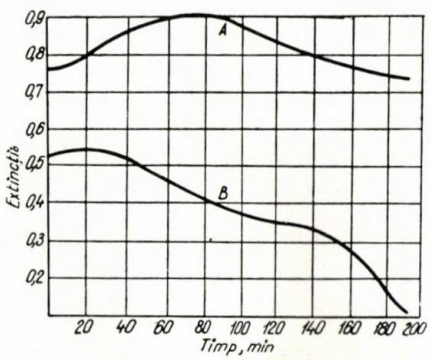


Fig. 2

Compararea este aproximativă, fără să se poată deosebi concentraţiile pînă la 3—4 μg.

În continuarea părţii practice, verificarea metodei şi a modului de recoltare, s-a efectuat la o unitate chimică unde se întîlneşte acidul cianhidric ca noxă permanentă şi în concentraţii care sînt cuprinse între 0,5 şi 20 μg/l aer. S-au făcut recoltări în vase microabsorbante cu cîte 1 ml NaOH 0,1 *n*, recoltîndu-se 5 l aer şi în vase spălătoare cu cîte 5 ml NaOH 0,1 *n*, recoltîndu-se 10 l aer. În paralel, s-au recoltat probe care au fost analizate, în parte, după metoda cu cloramină T-pliridină-benzidină, în parte, după metoda cu acid picric. Rezutatele obţinute sînt indicate în tabela 3.

Tabela 2

Metoda cu brom-piridină-acid barbituric				Metoda cu cloramină T-piridină-benzidină			
CN^-, μg		extincţie	eroare, % $F = 13,1$	CN^-, μg		extincţie	eroare, % $F = 34,8$
teoretic	găsit			teoretic	găsit		
0,75	0,786	0,06	+4,6	0,75	nu s-a obţinut coloraţie		—100
1,0	1,048	0,08	+4,8	1,0	nu s-a obţinut coloraţie		—100
1,5	1,44	0,11	—4	1,5	nu s-a obţinut coloraţie		—100
1,8	1,70	0,13	—5,5	1,8	nu s-a obţinut coloraţie		—100
2,0	1,96	0,15	—2	2,0	1,39	0,04	— 30,5
2,2	2,09	0,16	—5	2,2	1,74	0,05	— 20,9
2,4	2,49	0,19	+3,5	2,4	2,8	0,06	— 15,7
2,75	2,75	0,21	0	2,75	2,4	0,068	— 12,7
3,0	3,01	0,23	+0,33	3,0	2,43	0,07	— 19
3,5	3,53	0,27	+0,09	3,5	2,12	0,061	— 36,5
4,0	3,93	0,30	—1,72	4,0	3,48	0,1	— 13
4,5	4,46	0,34	—0,08	4,5	2,78	0,08	— 38,2
5,0	4,84	0,37	—3,2	5,0	3,82	0,11	— 23,6
5,5	5,24	0,40	—4,7	5,5	4,52	0,13	— 17,8
6,0	6,157	0,47	+2,6	6,0	5,22	0,15	— 13
6,5	6,55	0,5	+0,07	6,5	5,91	0,17	— 9,0
7,0	6,94	0,53	—0,88	7,0	6,61	0,19	— 5,5
7,5	7,598	0,58	+1,3	7,5	6,96	0,20	— 7,2
8,0	7,99	0,61	—0,12	8,0	7,3	0,21	— 8,7
8,5	8,38	0,64	—1,4	8,5	7,65	0,22	— 10
9,0	9,17	0,7	+1,8	9,0	8,35	0,24	— 7.4
9,5	9,30	0,71	—2,1	9,5	8,7	0,25	— 8,4
10,0	9,95	0,76	—0,5	10,0	9,39	0,27	— 6,1

Tabela 3

Metoda cu brom-piridină-acid barbituric				Metoda cu acid picric
aer recoltat în 2 ml NaOH, l		extincţie	rezultate, μg/l $F = 13,1$	
1	5	0,05	0,13	nedecelabil
2	5	0,2	0,52	nedecelabil
3	5	0,3	0,78	nedecelabil
4	5	0,7	1,83	comparabil cu prima treaptă
5	5	0,5	1,21	sub 2 μg
6	10	0,15	0,19	nedecelabil
7	10	0,1	0,13	nedecelabil
8	10	0,18	0,23	nedecelabil
9	10	0,93	12,3	între etalon 4—5 μg
10	10	1,5	1,96	între etalon 0—1 μg

La probele lucrate cu cloramină T nu s-a obținut nici o coloratie, cu excepția probei *9*, unde s-a obținut o coloratie la o concentrație de 8 μg aer.

Discuții

Din rezultatele obținute reiese că metoda brom-piridină-acid barbituric este mai sensibilă în comparație cu celelalte metode, lucru de altfel explicabil, dacă se ține seama de proprietățile produșilor intermediari care se obțin.

Astfel, clor-cianul, produs intermediar obținut la metoda cu cloramină T, fierbe la 13,8°C, deci este foarte probabil că el se volatilizează în timpul prelucrării probelor, ținînd seama că temperatura medie în laborator este de 20°C, în timp ce brom-cianul fierbe la 61,3°C.

Produsul obținut prin condensarea cu benzidină pierde 14% din intensitatea culorii în timp de o oră, pe cînd la metoda cu acid barbituric, descreșterea densității optice este sub 1%, în același timp.

Curbele din figura 2 prezintă descreșterea intensității culorii complexului aldehidă glutaconică-acid barbituric *A* și aldehidă glutaconică-benzidină *B*. Concentrația cianurii este 0,6 μg/ml temperatura, 38°C [8].

Metoda cu brom-piridină-acid barbituric poate fi aplicată și la analizele pentru urmărirea impurificării apelor reziduale cu cianuri, ținînd seama că sensibilitatea ei este între 0,01 și 1,5 μg CN^-/ml soluție.

Folosirea soluției de hidroxid 0,1 *n* pentru recoltarea probelor asigură captarea acidului cianhidric.

Soluția de fosfat monosodic adăugată după recoltare, creează un *p*H favorabil executării reacției (neutru sau slab acid) micșorînd cantitatea de apă de brom necesară formării compusului brom-cian.

Același rezultat se poate obține și dacă se neutralizează soluția de NaOH 0,1 *n* cu acid acetic, așa cum este indicat în alte tehnici [9].

Din încercările făcute la noi, s-a constatat că sînt suficienți 5 ml de reactiv piridinic-acid barbituric, și nu 10 ml, cum este descris în literatura de specialitate [7].

Lungimea de strat sub care se măsoară densitatea optică variază după concentrația de ioni CN^-, recomandîndu-se în general următoarele:

Concentrație, μg	Cuva, cm
0,01—0,2	4
0,2 —0,8	1
0,8 —1,5	0,5

Concluzii

1. S-a pus la punct o metodă pentru determinarea ionului CN^- în aer, prin folosirea reactivului de cuplare cu piridină-acid barbituric.

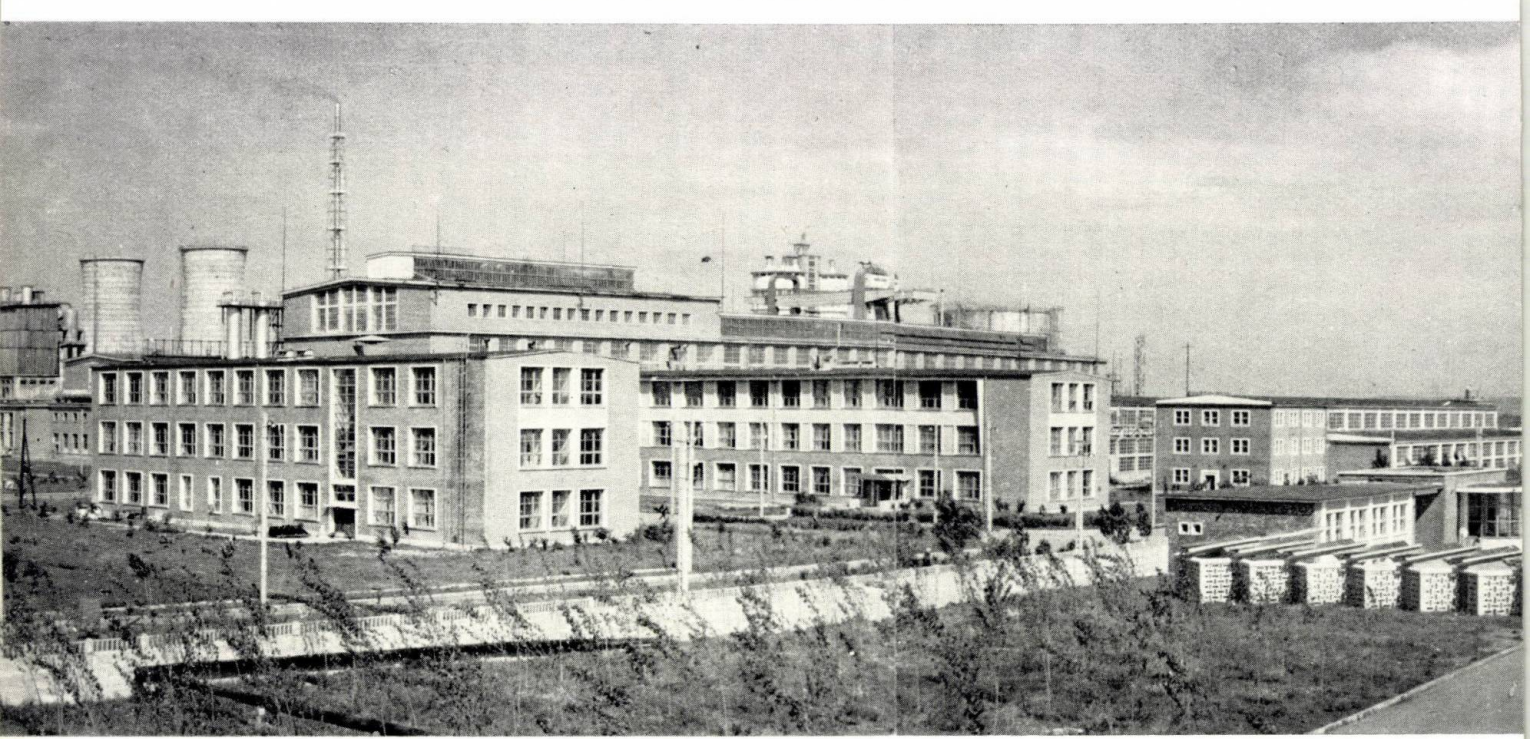
2. Metoda este foarte sensibilă (de patru ori mai sensibilă decît metoda cu cloramină-benzidină) și se poate aplica și pentru determinarea concentrațiilor foarte mici de ioni CN^- în apă.

3. Metoda pusă la punct este avantajoasă față de cele folosite în prezent, prin stabilitatea culorii complexului, folosește reactivi uzuali și ieftini, este comodă și se poate executa într-un timp scurt (30 min, inclusiv recoltarea).

Bibliografie

1. Popa, I. Lucrări practice de toxicologie, București, 1959.
2. Alexeeva, M. V., Andronov, B. E. și alții. Determinarea substanțelor vătămătoare din atmosfera întreprinderilor industriale G.I.H., Moscova, 1949.
3. Nenițescu, C. D. Tratat de chimie organică, **1,** București, 1960.
4. Aldrige, W. N. În: Analyst, **70,** 1945, p. 474.
5. Epstein, J. În: Anal. Chim. **19,** 1947, p. 273.
6. Smus, E. A. și Garschargen, H. În: Z. Anal. Chim. **139,** 1953, p. 414.
7. Murty, V. L. În: Anal. Chim. Acta **25,** 1961, p. 293.
8. Ludzaek, F. Y. și alții. În: Anal. Chim. **26,** 1954, p. 1 784.
9. Zurlo, N. și Metrico, L. În: Med. Lavaro, nr. 4, apr. 1960, p. 218.

Un aspect de la Combinatul de îngrășăminte cu azot—Piatra Neamț.



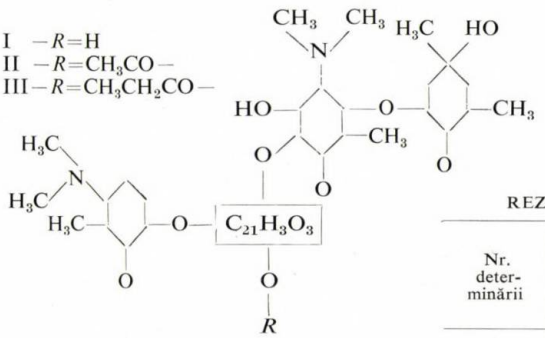
SCURTE COMUNICARI

V. Florea, E. Aiteanu, M. Medianu şi I. Bucur: **Contribuţii la metodologia de control fizico-chimic al spiramicinei**

Spiramicina este un antibiotic extras din culturile de *Streptomyces ambofaciens*, descoperit în anul 1951. Conform Buletinului O.M.S. se prepară un etalon internaţional necesar verificării activităţii antimicrobiene şi exprimării uniforme a acesteia.

Substanţa are un spectru larg antimicrobian, fapt care a determinat importarea produsului Rovamycin şi a făcut necesară elaborarea unei substanţe de referinţă pentru ţara noastră.

Constituţia chimică a spiramicinei nu este încă complet lămurită. Produsul comercial este un amestec din spiramicină I, II şi III, dintre care I este substanţa ca atare, iar II şi III sînt esterii acetat şi, respectiv, propionat:



Literatura de specialitate prevede atît constantele fizice cît şi activitatea antimicrobiană pentru fiecare spiramicină. Produsele comerciale fiind amestecuri în diferite proporţii, acestea prezintă greutăţi moleculare şi constante fizico-chimice diferite.

Pentru elaborarea unei substanţe de referinţe s-a analizat un produs de import, care — în urma controlului fizico-chimic — s-a dovedit a fi spiramicină I. Identificarea şi puritatea s-au verificat şi cromatografic pe hîrtie, folosind o metodă stabilită de autori.

Substanţa a fost înfiolată în atmosferă de gaz inert. Stabilitatea substanţei înfiolate a fost verificată în timp, atît fizico-chimic, cît şi pe baza activităţii antimicrobiene şi biologic.

Pentru controlul fizico-chimic al substanţei pure sau din produse condiţionate se propun o metodă cromatografică pe hîrtie şi o metodă de dozare în solvenţi neapoşi.

În urma experimentărilor efectuate se propune următoarea metodă cromatografică pe hîrtie: se foloseşte hîrtie Wathmann nr. 1, netamponată, pe care se pun spoturi de 20—50 γ (soluţie circa 1%, din care se pipetează 0,01 ml).

În cazul cînd este necesar să separăm spiramicina dintr-un amestec, se lucrează într-un bac mare, descendent, lăsînd să migreze timp de circa cinci ore. Dacă urmărim doar identificarea spiramicinei, se lucrează într-un bac mic, ascendent, timpul de migrare fiind de circa o oră şi jumătate.

Ca developant se foloseşte sistemul *n*-butanol, acid acetic glacial şi apă (4:1:5). Benzile de hîrtie cu spoturile sînt lăsate două ore pentru saturare în atmosfera fazei staţionare, după care se introduce faza mobilă. După migrare benzile se usucă la temperatura camerei şi apoi se pulverizează cu reactiv Dragendorff, cînd apar spoturile caracteristice de culoare portocalie.

Pentru identificarea spiramicinei din tabletele de Rovamycin se pulverizează un comprimat şi se titrurează cu o cantitate de apă, se filtrează şi se procedează în continuare ca pentru substanţă, ţinînd seamă de concentraţia substanţei active pe comprimat.

Pentru dozarea spiramicinei se cîntăreşte aproximativ exact 0,10 g substanţă, se dizolvă în 10 ml acid acetic glacial şi se titrează cu soluţie de acid percloric 0,1 *n* în dioxan la indicator orange IV (tropeolin *00*), soluţie 0,5% în alcool.

1 ml acid percloric 0,1 *n* corespunde la 0,04245 g spiramicină.

Pentru dozarea spiramicinei din tabletele de Rovamycin, se pulverizează 10 comprimate şi se ia în lucru o cantitate echivalentă cu aproximativ 0,10 g substanţă activă. S-a constatat că excipienţii folosiţi pentru comprimare nu interferează în timpul dozării, deci se poate titra direct, procedîndu-se după cum s-a arătat. Pentru calcularea conţinutului se raportează cantitatea găsită la cantitatea luată în lucru şi la greutatea medie a comprimatului.

Rezultatele obţinute, atît pentru substanţa ca atare, cît şi pentru tablete, sînt redate în tabelele 1 şi 2.

Concluzii

1. S-a condiţionat substanţa de referinţă spiramicin, completîndu-se metodologia de control fizico-chimic în vederea stabilirii naturii substanţei înfiolate şi a verificării ulterioare a stabilităţii în timp a produsului condiţionat.

2. S-a pus la punct o metodă cromatografică pe hîrtie, care permite identificarea spiramicinei ca atare şi în amestecuri, precum şi a spiramicinei din forme farmaceutice.

3. S-a pus la punct o metodă de dozare în mediu neapos a spiramicinei, care permite atît determinarea cantitativă din sulfatul de spiramicină, cît şi a substanţei active din comprimate.

1. Extra Pharmacopoea, 1958, p. 1 449.
2. Thérapie, 1959, p. 383.
3. Index Merck, 1960, p. 972.
4. Drugs of Choice, 1960—1961, p. 153.
5. Antib. Chem., 1961, p. 652.
6. Ann. pharm. franc., 1962, p. 436.
7. Buletin O.M.S., 4 decembrie 1962.

Tabela 1

REZULTATELE OBŢINUTE LA DOZAREA SPIRAMICINEI SUBSTANŢĂ

Nr. determinării	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită g	Cantitatea găsită %	Eroarea absolută	Datele calculului statistic matematic
1	0,0976	0,0976	100	—	
2	0,1231	0,1224	99,9	+0,14	
3	0,0998	0,1000	99,8	+0,06	M = 99,86%
4	0,1148	0,1149	100	+0,14	S_M = ±0,019
5	0,0955	0,0955	100	+0,14	S = ±0,049
6	0,1224	0,1221	99,76	−0,10	α = 0,95
7	0,1061	0,1061	100	+0,14	t_α = 2,26
8	0,0918	0,0919	100	+0,14	A = 99,86±0,04
9	0,1066	0,1062	99,62	−0,24	
10	0,1147	0,1147	100	+0,14	

Tabela 2

REZULTATELE OBŢINUTE LA DOZAREA SPIRAMICINEI DIN COMPRIMATELE DE ROVAMYCIN

Nr. determinării	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită (g/comprimat)	Eroarea absolută	Datele calculului statistic matematic
1	0,1387	0,2550	−0,0008	
2	0,1432	0,2572	+0,0014	M = 0,2558
3	0,1220	0,2571	+0,0013	S_M = 0,0003
4	0,1552	0,2541	−0,0017	—
5	0,1388	0,2552	−0,0006	S = 0,0012
6	0,1443	0,2560	+0,0002	α = 0,95
7	0,1082	0,2544	−0,0014	t_α = 2,26
8	0,1260	0,2550	−0,0008	
9	0,1010	0,2571	+0,0013	A = 0,2558±0,006
10	0,1160	0,2570	+0,0012	

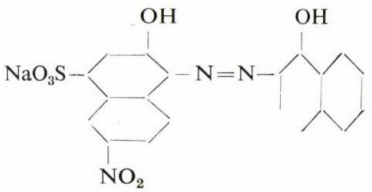
A. Spitzer, A. Schweiger şi V. Popovici: **Dozarea volumetrică a ionului fosfat utilizînd ca indicator albastru acid cromatabil**

Într-o lucrare anterioară autorii s-au ocupat cu dozarea volumetrică a fosfaţilor în legătură cu determinarea componenţilor pulberii alcaline Bourget (sulfat de sodiu 2 g, fosfat de sodiu 4 g, bicarbonat de sodiu 6 g), în care ionul fosfat a fost dozat cu o soluţie de clorură de magneziu în prezenţa amoniacului şi indicatorului eriocrom negru T[3]. Principiul fiind bazat pe formarea fosfatului amoniaco-magnezian, virajul se produce la prima picătură de clorură de magneziu în exces[1].

Un avantaj al metodei constă în faptul că permite o dozare volumetrică selectivă a ionului fosfat şi în prezenţa altor anioni. Dezavantajul este că virajul indicatorului eriocrom negru T se desfăşoară prin schimbarea culorii soluţiei după fiecare picătură de clorură de magneziu. Prin formarea complexului fosfat amoniaco-magnezian dispar din soluţie ionii Mg liberi, şi culoarea soluţiei revine la cea iniţială. Această schimbare continuă prelungeşte şi îngreuiază mersul titrării. Titrarea este terminată cînd soluţia nu mai revine la culoarea iniţială, ci rămîne constant violetă.

Pentru îmbunătăţirea virajului, autorii au experimentat mai mulţi coloranţi din grupa dioxiazoică, care să aibă o afinitate cel puţin egală cu eriocrom negru T faţă de ionii Mg, iar virajul să nu fie tărăgănat.

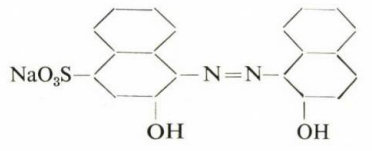
S-au experimentat între coloranţii indigeni (produsele fabricii «Colorom»-Codlea) denumiţi coloranţi acizi cromatabili şi care fac parte din grupa *o,o'*-dioxiazonaftalinei, dintre care s-a identificat negru acid cromatabil A[7,8] cu formula:



Negru acid cromatabil A

sinonim al indicatorului eriocrom negru T. S-au făcut mai multe titrări complexometrice, folosind acest colorant ca indicator cu rezultatele identice cu eriocrom negru T.

Un alt colorant de aceeaşi fabricaţie şi din aceeaşi grupă este albastru acid cromatabil[7,8] cu formula:



Albastru acid cromatabil

care este identic cu indicatorul Calcon, recomandat de Hildebrand şi Reilley în anul 1957 ca un indicator complexometric, atît pentru dozarea calciului cît şi a magneziului[2].

Experimentînd acest colorant atît la dozarea calciului cît şi la celelalte metale unde este indicat eriocrom negru T au fost obţinute cele mai bune rezultate. Determinarea calciului s-a efectuat la *p*H=12,5, cu un viraj mai perceptibil şi mai net ca şi cu Murexid.

Albastrul acid cromatabil este oxidabil ca şi eriocrom negru T. Deci, dacă soluţia de analizat conţine şi oxidanţi este recomandabilă aplicarea anumitor reducători, ca acid ascorbic, hidroxilamină sau în cazul hipohalogeniţilor rodanat de potasiu[1]. Culoarea colorantului în soluţie este albastră, iar a complexului metalic este roşie.

Dacă soluţia de analizat conţine cationi metalici: Al^{III}, Fe^{III}, Ni^{II}, Co^{II} sau Cu^{II}, aceştia trebuie mascaţi, altfel metalul formează un complex foarte stabil cu indicatorul, legîndu-l ireversibil. Fierul, nichelul, cobaltul şi cuprul se pot masca cu cianură de potasiu, aluminiul cu trietanolamină. Fierul trivalent trebuie redus la fier bivalent şi ca atare mascat[3,5].

Dozarea ionului fosfat în asemenea condiţii, folosind albastru acid cromatabil ca indicator (1:100 cu clorură de sodiu), decurge selectiv şi rapid. Titrarea s-a efectuat cu o soluţie de clorură de magneziu 0,05 *M*, în prezenţa unui tampon amoniacal (*p*H=9), cu un viraj foarte net de la albastru-clar la violet-roşcat la o picătură.

Lucrarea a fost efectuată în Laboratorul regional pentru controlul medicamentelor din Timişoara.

1. Bakács, E. În: Magyar Kémiai Folyóirat **60**, nr. 229, 1954, p. 31.
2. Hildebrand şi Reilley. În: Analit. Chem, nr. 29, 1957, p. 2.
3. Pribil, R. Complexonii în chimia analitică. Editura tehnică, Bucureşti, 1961.
4. Sajó, I. Komplexometria, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1959.
5. Schwarzenbach, G. Die komplexometrische Titration. Die chemische Analyse. Dritte Auflage. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1957.
6. Spitzer, A., Schweiger, A. şi Popovici, V. În: Farmacia, nr. 12, dec. 1962, p. 751.
7. * * * STAS 2314 – 51. Coloranţi organici. Albastru acid cromatabil.
8. * * * STAS 2314–62. Coloranţi organici. Coloranţi acizi cromatabili.

C. Russu şi M. Madgearu: **Contribuţii la dozarea vitaminelor din siropuri**

Problema dozării vitaminelor din produse farmaceutice, precum şi a conservării lor a fost puţin studiată pînă în prezent. Tratatele de specialitate şi mai ales farmacopeele în vigoare nu prevăd metode de dozare pentru vitaminele din siropuri. Metodele utilizate de noi şi cele prevăzute în tratatele de specialitate pentru determinarea vitaminelor din soluţii injectabile, drajeuri, soluţii uleioase nu au putut fi aplicate la dozarea lor din siropuri.

Autorii au urmărit găsirea unei metode de control al vitaminelor din siropuri în scopul urmăririi păstrării eficacităţii în timpul conservării. Determinările au fost executate pe produsul «Sanostol», produs de firma «Promonta», cu formula următoare:

vitamina A	3 000 U.I.;
vitamina B_1	750 μg;
vitamina D_3	400 U.I.;
vitamina C	20 mg;
sirop ad	5 ml.

S-a urmărit dozarea vitaminelor A, B_1 şi C din acest produs.

Determinarea vitaminei A. Extracţia obişnuită cu cloroform nu a dat rezultate bune, întrucît apa din sirop precipită reactivul Carr-Price. Pentru a se evita aceasta, la Soxleth a fost făcută extracţia unui amestec de sirop cu sulfat de sodiu anhidru în care s-a înglobat nisip de mare.

Reactivii întrebuinţaţi au fost: cloroform purificat; soluţie saturată de triclorură de stibiu în cloroform; anhidridă acetică; sulfat de sodiu anhidru şi nisip de mare.

Tehnica de lucru. Se introduc într-un mojar 5 ml sirop, se adaugă puţin cîte puţin sulfat de sodiu anhidru şi se mojarează pînă cînd toată cantitatea de apă a fost reţinută de acesta. Se adaugă apoi nisip de mare puţin cîte puţin, pînă cînd se obţine o masă pulverulentă. Amestecul se introduce într-un cartuş Soxleth, după care se face extracţia cu circa 75 ml cloroform, timp de 3–4 ore. Soluţia extractivă se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 ml, aducîndu-se la semn cu cloroform. Din această soluţie s-au pipetat în două eprubete cîte 0,3 şi 0,5 ml, la care s-a adăugat cîte 0,7, respectiv 0,5 ml cloroform. Se adaugă cîte două picături anhidridă acetică şi apoi 2 ml soluţie saturată de triclorură de stibiu. Citirea coloraţiei albastre fugare s-a efectuat la fotometru Pulfrich prin filtru spectral de 610 mμ în cuva de 1 cm, timp de 13–15 s. Extincţiile s-au raportat la $E = 0{,}39$ pentru 10 U.I. de vitamina A. Rezultatele sînt redate în tabela 1.

Determinarea vitaminei B_1. Reactivii întrebuinţaţi au fost: soluţie de fericianură de potasiu 1% în apă; soluţie de hidroxid de sodiu 15%; alcool izobutilic p.a. (lipsit de fluorescenţă); sulfat de sodiu anhidru; soluţie alcoolică de acid clorhidric 0,01 *n*; soluţie de clorhidrat de tiamină (1 ml soluţie 0,01% în acid clorhidric alcoolic se aduce într-un balon cotat de 100 ml, completîndu-se cu apă la semn. 1 ml conţine 1μg clorhidrat de tiamină).

Tehnica de lucru. Se introduc 5 ml sirop într-un balon cotat de 250 ml completat cu apă, din care se iau 5 ml într-o pîlnie de separare, se adaugă 0,1 ml soluţie fericianură de potasiu şi 3 ml soluţie hidroxid de sodiu, se agită cu 10 ml alcool izobutilic timp de 2 min. Stratul alcoolic se filtrează prin sulfat de sodiu anhidru direct în cuva de 0,5 cm şi se citeşte fluorescenţa la fluorometru Pulfrich vizual, utilizînd martorul *D*. Se execută proba-martor în condiţii identice, luînd în lucru 3 ml soluţie şi 2 ml apă. Rezultatele sînt redate în tabela 2.

Determinarea vitaminei C. Reactivii întrebuinţaţi au fost: soluţie de iod 0,1 *n*;

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea de vitamină A luată în lucru, U.I.	Cantitatea de vitamină A găsită, U. I.	Eroarea, %
1	3 000	2 850	− 5
2	3 000	2 700	−10
3	3 000	2 700	−10

Tabela 2

Nr. crt.	Cantitatea de vitamina B_1 luată în lucru, μg	Cantitatea de vitamină B_1 găsită, μg	Eroarea, %
1	150	155	+3,33
2	150	160	+6,66
3	150	155	+3,33

Tabela 3

Nr. crt.	Cantitatea de vitamină C luată în lucru, mg	Cantitatea de vitamină C găsită, mg	Eroarea, %
1	20	21,8	+9
2	20	21,9	+9,5
3	20	21,5	+7,5

soluţie de acid sulfuric 10%; soluţie de amidon.

Tehnica de lucru. Se iau cu pipeta 5 ml sirop într-un pahar conic, se adaugă 50 ml apă proaspăt fiartă şi răcită, 5 ml acid sulfuric şi se titrează cu soluţie de iod 0,1 *n*. Rezultatele sînt redate în tabela 3.

Din rezultatele obţinute rezultă că tehnica aplicată de autori poate fi folosită în determinarea vitaminelor A, B_1 şi C din siropuri, atunci cînd ele se află înglobate împreună. Metodele experimentate sînt simple, iar erorile obţinute sînt în limitele admise la dozarea vitaminelor din forme farmaceutice.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice

Cronică

O nouă instalaţie la Uzinele chimice-Turda

La secţia de policlorură de vinil din cadrul Uzinelor chimice-Turda s-a executat montajul unei instalaţii noi de acid clorhidric care a intrat în funcţiune în cursul acestui an. Această instalaţie contribuie la micşorarea conţinutului de clor liber şi de umiditate al acidului clorhidric necesar sintezei clorurii de vinil.

Este prevăzută dublarea capacităţii de producţie a secţiei detoxan, ceea ce va asigura îmbunătăţirea parametrilor tehnologici.

Clorcauciucul în combaterea coroziunii

La Uzina de superfosfat şi acid sulfuric-Năvodari se acordă o atenţie deosebită combaterii coroziunii. În acest scop s-a trecut la folosirea emailului clorcauciuc pentru protejarea agitatoarelor orizontale de la camerele de absorbţie a gazelor de fluor care înainte erau acoperite cu chit de diabaz. Pelicula de clorcauciuc rezistă peste trei luni asigurînd un flux tehnologic continuu, eliminînd opririle instalaţiei pentru înlocuirea pieselor.

Rezultate bune a dat utilizarea clorcauciucului la protejarea conductelor metalice de la granulare şi a rotoarelor de la ventilatoare. De asemenea, pentru înlocuirea mantalelor de plumb de la filtrele cationice ale staţiei de demineralizare a apei — unde se lucrează cu acid sulfuric de 4% la 2 atmosfere — se foloseşte în prezent protejarea cu clorcauciuc care rezistă bine în condiţiile respective de lucru.

O nouă instalaţie pentru obţinerea plumbului şi zincului

Pentru sporirea producţiei de zinc pînă la de 2,4 ori în 1965 şi îmbunătăţirea randamentului de extracţie, la Uzina chimico-metalurgică-Copşa Mică se construieşte o instalaţie modernă de obţinere a zincului şi plumbului prin topire concomitentă în cuptorul cu cuvă a concentratelor miniere de plumb şi zinc. În halele noi ridicate se desfăşoară montarea utilajelor şi maşinilor de mare productivitate, realizate la nivelul tehnicii actuale. Instalaţia va putea produce circa 50 000 t de plumb şi zinc/an şi, prin valorificarea sulfului de la prăjirea aglomerantă a concentratelor, vor rezulta circa 75 000 t de acid sulfuric/an.

Al 6-lea colocviu despre cromatografia de gaze

Acest colocviu a avut loc la 24 aprilie 1964 la Frankfurt/Main (R.F.G.) la care s-au prezentat următoarelor referate:

E. Bayer, Tübingen: Selectivitatea lichidelor de separare.

Fr. Weygand, München: Cromatografia de gaze a derivaţilor adecvaţi ai combinaţiilor organice greu volatile.

G. G. Ewald, Knapsack lîngă Köln: Influenţa materialului purtător asupra caracteristicilor coloanelor la cromatografia de repartiţie gaz-lichid.

J. Voigt, Frankfurt/Main: Cromatografia de gaze şi piroliza.

Fr. Dragwert, Geiweilerhof: Radiocromatografia de gaze.

Simpozion IUPAC: Organo-Phosphorus Compounds (Compuşi organofosforici)

Acest simpozion a avut loc între 20 şi 23 mai 1964 la Heidelberg (R.F.G.). El a fost organizat de Secţia pentru chimie organică a Uniunii Internaţionale pentru Chimie Pură şi Aplicată şi de Asociaţia

chimiştilor germani. Au fost prezentate următoarele referate:
B. A. Arbuzov, Kazan: Reacţiile Michaelis-Arbuzov şi Perkov.
H. I. Bestmann, München: Noi reacţii ale fosfinalchilenelor şi posibilităţile preparative ale acestora.
M. Grayson, Stamford: Sinteza compuşilor organofosforici cu fosfor elementar.
L. Horner, Mainz: Prepararea şi însuşirile fosfinelor terţiare optic-active.
R. F. Hudson, Geneva: Natura legăturii chimice în compuşi cu fosfor.
K. Issleib, Halle: Despre sinteza combinaţiilor organofosforice întrebuinţînd fosfuri metalice *p*-substituite.
F. Ramirez, New York: Condensarea compuşilor carbonilici cu esteri ai acidului fosforos.
M. M. Schemjakin, Moscova: Sinteza stereospecifică a alchenelor din compuşi carbonilici şi fosforiliden.
S. Trippert, Leicester: Sinteza alchenelor cu fosfinalchilene.
G. Wittig, Heidelberg: Variaţii la o temă a lui Staudinger; o contribuţie la istoricul sintezei alchenelor din compuşi organofosforici şi compuşi carbonilici.

Programul a mai cuprins 55 de referate la discuţii.

Al V-lea Simpozion internaţional privind elementele solide

Între 2 şi 8 august 1964 Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată în colaborare cu Societatea vest-germană pentru chimie fizică au organizat în localitatea München (R.F.G.) al V-lea Simpozion internaţional privind elementele solide.

La ordinea de zi a simpozionului vor figura următoarele teme:
— reacţii chimice între solide;
— procedee de oxidare, reducere şi dezintegrare;
— schimbări de fază;
— probleme de separare;
— formarea cristalelor mixte normale şi anormale;
— procese fotografice.

Un nou centru internaţional de fizică teoretică

Agenţia internaţională pentru energie atomică a creat la Triest în cursul primului semestru al anului 1964 un centru de fizică teoretică, în cadrul căruia vor activa oameni de ştiinţă din numeroase ţări. Acest centru are un caracter experimental, urmînd ca după o perioadă de doi ani să se hotărască asupra orientării sale definitive.

Agenţia internaţională pentru energia atomică prevede utilă transferarea în următorii patru ani a centrului de fizică teoretică într-una dintre ţările în curs de dezvoltare, pentru a ajuta la crearea de cadre specializate în regiunile în curs de dezvoltare.

Al XV-lea Congres internaţional de termodinamică şi cinetică electrochimică

Comitetul internaţional de termodinamică şi cinetică electrochimică organizează la Londra între 21 şi 26 septembrie 1964 al XV-lea Congres internaţional de termodinamică şi cinetică chimică.

Temele congresului sînt:

— măsurători în mediu de săruri topite (electroliţi);

— metode instrumentale în electrochimie.

Sesiunea de lacuri de la Magdeburg

Stadiul de dezvoltare a industriei de lacuri şi vopsele din zilele noastre a impus înlăturarea întîmplărilor şi improvizaţiilor în fabricarea vopselelor şi stabilirea unor procese tehnologice care să permită obţinerea de produse cu proprietăţi stabilite. Pentru a da ocazia unui vast schimb de experienţe şi păreri asupra acestor probleme, secţia de specialitate « Lacke, Farben, Anstrichtechnik » (lacuri, vopsele, tehnica aplicării vopselelor) a asociaţiei profesionale « Chemische Technik » (Tehnica chimică) din « Kammer der Technik » (Camera tehnicii), precum şi V.V.B. Lacke und Farben au organizat între 26 şi 28 februarie 1964 la Magdeburg o sesiune de comunicări şi referate cu tema « *Principii moderne de formulare în industria lacurilor şi vopselelor* », la care au participat 266 de specialişti din diferite ţări. Astfel, la această manifestare s-au întîlnit reprezentanţi din R.S.F. Iugoslavia, R. S. Cehoslovacă, Uniunea Sovietică, R. P. Ungară, R. P. Bulgaria, R. P. Polonă, R. P. Română, Danemarca, Marea Britanie, Olanda, R. F. Germană şi un mare număr de specialişti din ţara gazdă.

Seria de conferinţe a fost deschisă de O. Kolar din Pardubice (R. S. Cehoslovacă) cu referatul « Principii generale de formulare ca bază pentru formularea volumului vopselelor ». În continuare, A. Gomolka a prezentat cercetările efectuate de colectivul A. Rakovski, A. Gomolka, W. Matracka şi A. Tarnovski de la Institutul de lacuri şi vopsele din Glivice (R. P. Polonă) « Bazele teoretice şi tehnologice ale formulării volumului vopselelor », M. Biele din Berlin a vorbit despre « Cîteva principii pentru formularea ştiinţifică a vopselelor pentru vapoare », G. Hesse din Coswig (R.D.G.) despre « Experienţe dobîndite la aplicarea principiilor de formulare a volumului la vopsele pentru lemn ». Conferinţa « Determinarea valorilor KPVK la vopsele cu ajutorul plastografului » a fost prezentată de I. Szücs, de la Combinatul chimic-Tiszaszederkiny (R. P. Ungară). Cu probleme de reologie s-au ocupat K. Rehácek de la Institutul de vopsele din Praga, în conferinţa lui despre « Reologia dispersiilor de pigmenţi şi folosirea ei la o formulare economică a pastelor de frecare », K. Hájek, care, împreună cu J. Stanek din Pardubice, a elaborat o lucrare despre « O contribuţie la reologia sistemului de dispersie » şi H. Kadner (Coswig) care a vorbit despre « Comportarea reologică a vopselelor pentru imprimerie », precum şi T. A. Amfiteatrova (Moscova) care, în lucrarea « Proprietăţile reologice ale lianţilor tixotropi pe bază de răşini aldehidice şi poliamidice », a expus o serie de cercetări experimentale efectuate cu un viscozimetru rotativ, la diferite viteze de deformare. O temă interesantă a fost abordată de M. Fedkte (Leuna, R.D.G.) în lucrarea « Inhibitori de oxidare şi substanţe care absorb în UV ca auxiliari pentru vopsele », în care se ocupă în mod special de oxime cu acţiune antioxidantă, singure sau în amestec. De asemenea, trebuie menţionate lucrările referitoare la problema dispersării pigmenţilor: « Dispersarea negrului de fum în lacuri şi culori de imprimerie » prezentată de E. Honak (Karlscheuren) şi referatul prezentat de M. A. Ciupejev (Moscova): « Probleme ale dispersării pigmenţilor ». În referatul său « Cercetarea factorilor care influenţează proprietăţile suspensiilor de vopsele », autorul, F. Horkay, de la Institutul de cercetări pentru lacuri şi vopsele din Budapesta, consideră tensiunea interfacială ca factor hotărîtor pentru dispersarea pigmentului. Ca alte teme prezentate în timpul sesiunii se menţionează: « Cercetări de adsorbţie pe pigmenţi pentru lacuri » (H. Schütte şi G. Taschen din Magdeburg), « Substanţe tensioactive în vopsele pe bază de amine » (H. Friedrich şi H. Dapler, Leipzig), « Determinarea prealabilă a puterii de acoperire a vopselelor » (O. Kolar, Pardubice), « Dezvoltări recente referitoare la puterea de acoperire a bioxidului de titan în vopsele » (S. E. Andersson, Londra), « Relaţia între mărimea particulelor de pigment şi de substanţă de umplutură şi capacitatea de acoperire » (K. Hájek, Pardubice), « Influenţa pigmenţilor şi lianţilor asupra proprietăţilor fizice şi mecanice ale filmelor » (S. A. Scheiner, Leningrad), « Tratarea superficială a bioxidului de titan cu diferiţi compuşi organici şi anorganici în vederea îmbunătăţirii proprietăţilor fizico-tehnice » (T. A. Jermolajeva, Moscova), « Comportarea la sinterizare a pigmenţilor cu alb de zinc (H. Magdanz şi I. Hering, Magdeburg), « Cercetări asupra proprietăţilor electrochimice de membrană ale filmelor de vopsele anticorosive (H. Brandt, Magdeburg) etc.

Conferinţele şi discuţiile au mai ridicat o serie de probleme care au fost dezbătute cu interes, ca de exemplu problema înnobilării pigmenţilor din punct de vedere fizic, acţiunea reciprocă pigment-liant, procedee de vopsire, pregătirea muncitorilor din industria lacurilor şi vopselelor etc.

Schimbul de experienţă oferit cu ocazia întîlnirii la această manifestare de specialitate va contribui desigur la evitarea suprapunerilor în lucrările de cercetare şi tehnologie şi la lărgirea bazei de cunoştinţe pentru activitatea de cercetare în viitor.

Noutăţi tehnico ştiinţifice

Una dintre problemele importante în fabricarea îngrăşămintelor mixte o constituie introducerea azotului sub formă de amoniac în soluţia de acid fosforic. Experienţele efectuate în Italia în instalaţii-pilot prin barbotarea de amoniac în soluţia de acid fosforic sau în pasta de superfosfat rezultată prin atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric s-au dovedit a fi neeconomice pentru industrializare, deoarece randamentul de fixare a amoniacului este redus datorită temperaturii înalte care se obţine în masa de reacţie, dat fiind că reacţia de amonizare este puternic exotermă.

Un alt dezavantaj al amonizării în fază lichidă îl constituie tendinţa de cristalizare şi de întărire în masă a produselor amonizate prin acest procedeu, o dată cu scăderea temperaturii.

Pentru a se evita aceste neajunsuri, cercetările s-au axat pe realizarea procesului de amonizare în două trepte, şi anume:

— amonizarea în fază lichidă care se realizează parţial, astfel ca să nu existe pierderi de amoniac;

— amonizarea în fază solidă care are loc în granulator unde amoniacul reacţionează cu stratul superficial lichid de pe suprafaţa granulelor.

În granulator sînt introduse particulele fine, solide, reciclate şi faza lichidă parţial amonizată; aceasta din urmă acoperă, în primul compartiment al granulatorului care este de forma unui cuptor tubular, cu un film subţire granulele mici introduse. Amoniacul gazos, introdus printr-un distribuitor, aşezat în imediata apropiere a peretelui granulatorului, este forţat să treacă printr-un strat gros de material granular, avînd astfel suficient timp pentru a reacţiona cu filmul lichid de pe suprafaţa granulelor. Un dispozitiv de răzuire împiedică formarea de cruste pe pereţii granulatorului. Granulatorul folosit, avînd un diametru de 2,5 m şi o lungime de 3 m, produce fosfat diamonic, cu compoziţia 18—47—0, fixînd 500 kg amoniac/h cu un randament de 95—96%.

Reacţiile principale care au loc în timpul amonizării unei paste de acid sulfuric—acid fosforic sînt următoarele:

$$H_2SO_4 + 2NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \quad (1)$$

$$H_3PO_4 + NH_3 \rightarrow NH_4H_2PO_4 \quad (2)$$

$$NH_4H_2PO_4 + NH_3 + CaSO_4 \rightarrow \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + CaHPO_4 \quad (3)$$

$$(NH_4)H_2PO_4 + NH_3 \leftrightarrows (NH_4)_2HPO_4 \quad (4)$$

Din determinările făcute s-a constatat că aceste reacţii au loc din punct de vedere calitativ în ordinea indicată, dar nu şi din punct de vedere cantitativ. Reacţiile (1) şi (2) au loc foarte repede, dar cea de-a doua reacţie începe abia după ce prima a avut loc. În timp ce reacţia (3) începe, reacţia (2) este în curs de desfăşurare. Reacţia (3) este completă la un *p*H de 5,5, iar reacţia (4) începe la un *p*H de 4,5. Randamentul de transformare a fosfatului monoamonic în fosfat diamonic creşte la maximum după dispariţia completă a sulfatului de calciu, adică după terminarea reacţiei (3).

Reacţia (4) fiind o reacţie reversibilă, reacţia de formare a fosfatului diamonic este rapidă la început cînd concentraţia în fosfat monoamonic este ridicată, şi apoi scade pe măsură ce creşte concentraţia în fosfat diamonic pînă se ajunge la un echilibru. Pentru a creşte conţinutul în azot la maximum, adică pentru a deplasa cît mai mult echilibrul reacţiei (4) spre dreapta, s-au luat următoarele măsuri:

— s-a mărit concentraţia în amoniac;

— s-a coborît temperatura de lucru.

În fază lichidă aceste măsuri nu pot fi luate, deoarece produsul rezultat cristalizează în masă.

De aceea, amonizarea în două trepte apare mai avantajoasă. Şlamul preamonizat în fază lichidă, avînd un conţinut de 25—40% apă, după amestecarea cu materialul solid reciclat, suferă o reducere a umidităţii la 4—5%. De asemenea, şi temperatura de amonizare scade după această amestecare cu materialul solid, rece, la 60—65°C.

Pe ansamblu amonizarea în două trepte se realizează cu un randament de 95% faţă de maximum 75% cît se poate realiza prin amonizarea în fază lichidă. Dacă în procesul de amonizare se foloseşte numai acid fosforic se obţin îngrăşăminte de tipul 20:50:0, cu un randament de 97% prin acest procedeu. Procedeul mai prezintă şi avantajul că poate fi în întregime automatizat.

★

O unitate modernă pentru fabricarea îngrăşămintelor complexe, recent pusă în funcţiune în S.U.A., are următorul profil:

— o instalaţie de amoniac cu o capacitate de producţie de 300 t/zi, folosind ca materie primă gazele naturale;

— o instalaţie de acid azotic de 55—60% cu o capacitate de producţie de 250 t/zi 100%;

— o instalaţie de azotat de amoniu cu o capacitate de producţie de 150 t/zi produs cu 33,5% N;

— o instalaţie de fabricare a îngrăşămintelor complexe granulate cu o capacitate de producţie de 600 t/zi, putînd produce îngrăşăminte de următoarele tipuri: 22:22:0; 20:10:10; 16:16:16; 10:20:20 şi 13:34:10.

Instalaţia de amoniac dispune de două rezervoare sferice pentru depozitarea amoniacului lichid, fiecare avînd o capacitate de depozitare de 2 500 t.

Instalaţia de acid azotic dispune de recuperatoare de căldură care deservesc o turbină care permite ca întreaga instalaţie să nu solicite vreun consum de energie din afară.

În instalaţia de fabricare a îngrăşămintelor complexe atacul rocilor fosfatice se face cu acid azotic în reactoare special construite din oţel inoxidabil. În funcţie de compoziţia produsului finit urmărită, masei de reacţie i se adaugă acid sulfuric sau fosforic pentru a reacţiona cu o parte din calciu.

În faza finală masa de reacţie este tratată cu amoniac pentru neutralizare şi pentru stabilirea raportului dorit N : P_2O_5. În produsele finite majoritatea azotului se află sub formă de azotat de amoniu. Fosforul se află sub formă de fosfat de amoniu sau de fosfat monocalcic.

Masa de reacţie rezultată după amonizare sub forma unui şlam este introdusă într-un amestecător unde se adaugă potasiu sub formă de clorură sau sulfat de potasiu. Apoi, este supusă granulării sub formă de particule sferice. Granulele obţinute sînt trecute printr-o instalaţie de sortare, din care particulele mici sînt separate şi recirculate. În final, produsul este răcit într-un răcitor tubular rotativ. Granulele sferice rezultate au o mărime uniformă, nu sînt higroscopice şi pot fi depozitate în vrac.

★

O instalaţie din Suedia pentru fabricarea trinitrometanului (nitroform), cu un randament de 75%, foloseşte ca materii prime acetilena şi acidul azotic. Cei doi reactanţi sînt introduşi într-un reactor tubular, în proces continuu, în condiţii determinate

de temperatură. Reacţia de oxidare-nitrare a acetilenei are loc în prezenţa mercurului drept catalizator la temperaturi între 45 şi 48°C. În aceste condiţii randamentul de reacţie este de circa 75%. Cantitatea de acid azotic folosită este de aproximativ opt ori mai mare decît cea necesară stoechiometric. Concentraţia acidului azotic folosit este de 70%. O parte din soluţiile rezultate din reacţie, conţinînd în principal acid azotic, sînt recirculate.

Gazele rezultate din reacţie, conţinînd bioxid de carbon, oxid de carbon, nitroform, bioxid de azot, acid azotic şi azot trec printr-un turn de spălare cu acid azotic care reţine nitroformul, şi apoi printr-un răcitor în care condensează bioxidul de azot. Restul gazelor conţinînd oxid şi bioxid de carbon, azot, precum şi urme de acid azotic sînt eliminate în atmosferă.

Fracţiunea lichidă rezultată din reacţie conţinînd acid azotic şi nitroform este trecută printr-o coloană de stripare unde un curent de aer antrenează oxidul de azot şi-l duce la un absorber cu acid azotic, răcit. Soluţia rămasă, conţinînd 13% nitroform, 77% acid azotic şi 8% apă, precum şi urme de tetranitrometan este supusă unei concentraţii prin distilare pînă la formarea unui amestec azeotropic conţinînd 26% nitroform. Această soluţie este apoi diluată cu apă şi supusă unei noi distilări din care se separă o soluţie de nitroform-apă, rămînînd în blaz amestecul azeotrop acid azotic-apă, care este apoi concentrat prin mijloacele obişnuite. Recuperarea acidului azotic şi a oxizilor de azot duce la un consum relativ redus de acid azotic. Consumurile specifice pentru obţinerea unui kg de nitroform sînt următoarele:

acetilenă	0,23 kg;
acid azotic folosit direct	1,25 kg;
acid azotic pierderi	0,35 kg;
abur	5 500 kcal;
solă	640 kcal;
energie electrică	0,5 kWh.

★

Un calcul economic comparativ efectuat în străinătate privind preţul de cost al tonei de acid sulfuric în funcţie de baza de materii prime de la care se pleacă şi de capacitatea de producţie a instalaţiei a dus la următoarele concluzii:

— pentru o aceeaşi capacitate de producţie (100 t/zi) costul tonei de acid sulfuric este cu 10% mai mare în cazul folosirii piritelor şi cu 15% mai mare în cazul anhidritei decît în cazul folosirii de sulf elementar ca materie primă. În acest calcul costul manoperei, amortizărilor, utilităţilor şi al materiilor prime s-au luat pentru o aceeaşi ţară;

— pentru aceeaşi materie primă, preţul de cost al tonei de acid sulfuric în funcţie de capacitatea de producţie a instalaţiei variază, după cum urmează:

— în cazul folosirii sulfului elementar ca materie primă, tona de acid sulfuric scade de la 100 pentru o instalaţie de 25 t/zi la 80 pentru o instalaţie de 100 t/zi, respectiv 71,2 pentru o instalaţie de 500 t/zi;

în cazul folosirii piritelor ca materie primă, în condiţii comparabile cu cele menţionate, preţul de cost al tonei de acid sulfuric este 88 în cazul unei capacităţi de producţie de 100 t/zi şi scade la 73,5 în cazul unei capacităţi de producţie de 500 t/an;

în cazul folosirii sulfatului de calciu ca materie primă, preţul tonei de acid sulfuric în condiţii comparabile cu cele menţionate scade de la 92 la o capacitate de producţie de 100 t/zi la 80 pentru o capacitate de producţie de 500 t/zi.

★

Complexul petrochimic de la Zagreb a fost pus complet în funcţiune la sfîrşitul anului trecut. Acest complex conţine opt instalaţii principale, după cum urmează: o instalaţie pentru obţinerea etilenei şi propilenei prin piroliză şi fracţionare, o instalaţie pentru hidrodesulfurarea benzenului, o instalaţie pentru obţinerea polietilenei de presiune înaltă, o instalaţie pentru fabricarea etilbenzenului prin condesarea catalitică a etilenei, cu benzenul, o instalaţie pentru obţinerea stirenului prin dehidrogenarea etilbenzenului, o instalaţie pentru obţinerea polistirenului, una pentru obţinerea cumenului prin condesarea catalitică a propilenei cu benzenul şi o instalaţie pentru obţinerea fenolului şi acetonei din cumen. Capacităţile de producţie ale principalelor instalaţii din cadrul acestui complex petrochimic sînt: 15 000 t/an polietilenă, 6 000 t/an polistiren, 8 000 t/an stiren monomer, 3 500 t/an acetonă, 6 000 t/an fenol şi 25 000 t/an diferite alte produse printre care figurează solvenţi şi lubrifianţi.

Acest complex este deservit de 127 ingineri şi 186 tehnicieni şi dispune şi de un institut de cercetări foarte bine utilat.

★

La Barcika în R. P. Ungară se construieşte în cadrul complexului chimic, o instalaţie de uree contractată cu o societate belgiană. Pentru reformarea gazului metan, se foloseşte o licenţă I.C.I., iar pentru fabricarea amoniacului procedeul S.B.A.

★

În cursul acestui an la Trombay în India a fost pusă în funcţiune o uzină de îngrăşăminte chimice care dispune de o capacitate de producţie de 99 000 t/an uree şi 330 000 t/an nitrofosfaţi. Suprafaţa ocupată de această unitate este de 320 hectare.

★

În apropiere de Tokio, anul acesta va fi pusă în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea glicerinei sintetice cu o capacitate de producţie de 8 000 t/an. Noua instalaţie foloseşte procedeul Solvay prin epiclorhidrină.

★

Un grup de firme intenţionează să construiască în Turcia un complex petrochimic a cărui investiţie este evaluată la 87 milioane dolari. În profilul acestui complex vor intra instalaţii de polietilenă, clorură de polivinil şi polistiren, o instalaţie de electroliză a clorurii de sodiu, o uzină de cauciuc sintetic, precum şi instalaţii pentru prelucrarea materialelor plastice. Prin realizarea acestui complex se apreciază că se va renunţa la importul de materiale plastice şi cauciuc în valoare de 43 milioane dolari anual.

★

Pe baza experienţei cîştigate într-o instalaţie-pilot cu o capacitate de prelucrare de 500 m^3/zi apă demineralizată prin electrodializă se va trece în Israel la o instalaţie industrială cu o capacitate de producţie de 5 mil. m^3/an apă demineralizată. Apa brută subterană are un bogat conţinut în sulfaţi şi cloruri şi nu poate fi folosită în scopuri potabile sau de irigaţii.

★

Un nou material de protecţie anticorosivă constă din folosirea unui amestec de răşini epoxidice şi bitum, care se întăreşte la rece sub acţiunea aminelor folosite drept catalizator. Acest amestec folosit în R.F.G. sub formă de pelicule de protecţie ale conductelor, ale construcţiilor navale, precum şi ale conductelor petroliere şi ale hidrocentralelor posedă bune calităţi anticorosive.

★

Pentru confecţionarea unor utilaje chimice au început să fie folosite în Anglia foi stratificate de polipropilenă — fibre de sticlă —, care prezintă o rezistenţă bună la căldură, precum şi la numeroşi agenţi chimici.

★

Recent a fost pusă la punct în S.U.A. metoda de preparare a unei noi game de polietilenă clorurată, care permite obţinerea de obiecte elastice sau rigide în funcţie de conţinutul dn clor. Astfel, la un conţinut de clor de 25—35% se obţin elastomeri, în timp ce la un conţinut de clor de 68—73,2% se obţin produse rigide, cu o temperatură de tranziţie de 100—180°C, în funcţie de conţinutul în clor. Toate produsele obţinute au o stabilitate termică bună, indiferent de conţinutul în clor.

Astfel, în comparaţie cu policlorura de vinil, polietilena clorurată este de două ori mai stabilă la 230°C.

Informații economice

ȘTIRI DIN FINLANDA

În anul 1958, în regiunea Pyhäsalmi s-a descoperit un important zăcămînt de pirite cu un conținut de 38% S, 35% Fe, 0,9% Cu și 3,5% Zn. În urma cercetărilor efectuate s-a pus la punct un procedeu de flotare selectivă cu ajutorul căruia s-a separat un concentrat de cupru și zinc de pirită. Datorită faptului că necesarul intern de pirită este redus în comparație cu posibilitățile de exploatare economică a acestui zăcămînt, precum și faptului că exportul piritei nu putea fi asigurat în mod continuu, s-a elaborat un procedeu de valorificare a acesteia la sulf elementar. Exploatarea minereului, la un nivel de producție de 600 000 t/an, a permis obținerea a 360 000 t/an concentrat de pirită cu un conținut de sulf de 52%. Concentratul de pirită fin măcinat este încălzit cu ajutorul gazelor de combustie la o temperatură corespunzătoare descompunerii piritei în sulfură de fier și sulf elementar. Gazele de combustie împreună cu vaporii de sulf rezultați sînt răcite pentru condensarea și separarea acestuia, iar sulfura de fier rezultată în stare topită este granulată în apă. Apoi, sulfura de fier este supusă unei operații de prăjire cu formare de oxid de fier și bioxid de sulf. Căldura de reacție rezultată este preluată de abur și utilizată pentru generare de curent electric.

Folosirea unei temperaturi înalte pentru descompunerea termică a concentratului de pirită permite, pe de o parte, volatilizarea unor impurități, ca Zn, As și Pb, și, pe de altă parte, evită posibilitatea de sinterizare a sulfurii de fier rezultate. Experiențele au fost efectuate pe o instalație-pilot cu o capacitate de prelucrare de 1t pirită/h, iar rezultatele obținute au permis trecerea la o instalație de 360 000 t concentrat/an. În instalația industrială care preia concentratul, prima operație este uscarea acestuia cu ajutorul gazelor de ardere în cuptoare rotative. Descompunerea termică cu formarea sulfurii de fier în stare topită are loc într-un cuptor cilindric vertical, cu un diametru de 5,5 m și înălțimea de 10 m; la aceasta este conectat un cuptor dreptunghiular orizontal pentru colectarea particulelor topite. Descompunerea piritei are loc în suspensia de gaze de ardere care rezultă din arzătoare cu combustibil lichid așezate la baza cuptorului vertical. Topitura de sulfură de fier colectată este granulată în apă, formîndu-se granule care au un diametru de circa 4 mm.

Gazele de ardere împreună cu vaporii de sulf părăsesc cuptorul la temperatura de 1 250°C și sînt trecute printr-un schimbător de căldură, unde sînt răcite la 700°C și apoi în continuare la 350—320°C. Căldura este preluată de abur care atinge 70 at. Aburul supraîncălzit obținut este folosit la generarea energiei electrice. Gazele răcite sînt trecute printr-un filtru electric care reține particulele de sulfură de fier și de zinc antrenate.

Vaporii de sulf conținînd și bioxid de sulf și hidrogen sulfurat sînt răciți în continuare la 280—270°C și trecuți printr-o cameră de cataliză în care tot sulful se transformă în sulf elementar. Acesta este condensat și colectat sub formă topită. Pentru eliminarea arsenului acesta este spălat într-o autoclavă orizontală cu lapte de var, și apoi este granulat prin pulverizare. Sulfura de fier este prăjită la 1 000—1 050°C în două cuptoare Lurgi, avînd fiecare o suprafață de 15 m². Gazele rezultate sînt răcite la 320°C cu generare de abur, și apoi purificate în cicloane și filtre electrice înainte de a trece într-o instalație de contact.

Cantitatea de energie electrică obținută pe întreaga instalație este de 660 kWh/t pirită.

ȘTIRI DIN R. S. F. IUGOSLAVIA

La Velinje în Slovenia au început lucrările de construcție a unui important complex chimic menit să valorifice cărbunii extrași în zăcămintele din regiune. Acest complex va cuprinde nouă instalații pentru producerea de gaze combustibile și două convertizoare pentru gazificarea ligniților. Gazele vor fi folosite ca materie primă în principal pentru fabricarea îngrășămintelor azotoase. Consumul de lignit pentru aceste instalații este apreciat la 1 250 000 t anual, iar producția de gaze la 500 mil. m³. Primele trei generatoare de gaze vor fi puse în funcțiune în anul 1965.

★

La Lendava s-a construit o instalație de fabricare a alcoolului metilic prin sinteză, folosind ca materie primă gazele naturale din regiune. Capacitatea de producție a acestei instalații este de 7 000 t/an. Gradul înalt de automatizare a instalației a permis ca această instalație să nu necesite decît 10 lucrători pe schimb. În completarea instalației de metanol se prevede construirea unei instalații de formaldehidă și, ulterior, a unor instalații pentru fabricarea de fibre sintetice și rășini sintetice.

ȘTIRI DIN R. S. CEHOSLOVACĂ

Pentru eliminarea oxigenului dizolvat în cuprul topit s-a elaborat un nou procedeu care constă din injectarea de amoniac gazos în topitură. Sub influența căldurii și sub acțiunea catalitică a cuprului, amoniacul se descompune, iar hidrogenul format în stare născîndă se combină cu oxigenul. Prin acest procedeu, conținutul în oxigen poate fi redus de la 0,36 la 0,015%, în timp de circa șapte minute cît durează injectarea amoniacului. În prezent acest procedeu se experimentează și la alte metale și aliaje neferoase.

ȘTIRI DIN U.R.S.S.

În următorii 17 ani Uniunea Sovietică va deveni cel mai important producător de petrol din lume atît în ceea ce privește producția absolută cît și în ceea ce privește producția pe cap de locuitor. În anul 1980 producția de petrol va fi de patru ori mai mare decît în anul 1963, urmînd să reprezinte în acel moment 70% din producția mondială de petrol și gaze naturale, adică 700 mil. t.

★

De curînd a fost pus la punct un nou procedeu de fabricare a acidului azotic ultrapur. Conținutul în impurități al acidului azotic obținut prin acest procedeu nu depășește a milioana parte din 1%. Acidul azotic cu o asemenea puritate este folosit la fabricarea semiconductoarelor și în industria electrotehnică.

☆

Într-o instalație experimentală a fost aplicat un nou procedeu de cracare a fracțiunilor petroliere cu ajutorul razelor gamma sau al unui fascicul de electroni. Supunînd produsele destinate cracării, iradierii înainte de procesul de cracare termică propriu-zis se obține, lucrînd în fază de vapori la presiunea obișnuită și la temperatura de sub 200°C, un randament mai bun în fracțiuni gazoase alcătuite în principal din compuși nesaturați foarte valoroși pentru polimeri.

Cu ajutorul acestui procedeu, din uleiurile minerale brute se obțin hidrocarburi inferioare nesaturate, precum și hidrogen la un preț de cost foarte convenabil.

★

Pentru reducerea pierderilor de apă prin infiltrare de-a lungul canalelor de irigație, în Uzbekistan s-au folosit pelicule de protecție de polietilenă. Foi subțiri de polietilenă servesc la căptușirea canalelor și a rezervoarelor de apă. Pentru protejarea lor, acestea se acoperă cu un strat de nisip de 10—15 cm grosime. Pereții canalelor astfel protejați împiedică pierderile prin infiltrare timp de mai

mulţi ani. Fabrica de polietilenă din Riga a livrat agriculturii sute de tone de astfel de foi pentru irigaţii.

★

Este în curs de construcţie o instalaţie pentru obţinerea etilenei cu o capacitate de producţie de 60 000 t/an. Instalaţia de separare a gazelor este de temperatură joasă. De asemenea, se construieşte şi o instalaţie modernă de pentasulfură de fosfor.

ŞTIRI DIN FRANŢA

O nouă metodă pentru prepararea hormonilor steroizi prin sinteză totală a fost recent realizată, preparîndu-se la scară semiindustrială o cantitate de 1 000 kg produse finite. Procedeul va fi în scurt timp industrializat. Pentru realizarea nucleului steroidic se porneşte de la metil-5-oxo-6-heptenoat, care se condensează cu 2-alchilciclopentandiona, în care alchilul poate fi metil, etil sau *n*-propil, în prezenţa acidului clorhidric 5 *n*, în mediu de piridină. În această reacţie se formează acidul dicetonetilenic corespunzător sub formă racemică. Separarea în izomeri optic activi se face prin cristalizarea fracţionată a sării de efedrină din mediu de benzen. Forma *D*, mai puţin solubilă, este redusă cu ajutorul borhidrurii de sodiu selectiv la acidul cetoletilenic. Acidul rezultat este hidrogenat cu ajutorul paladiului în soluţie apoasă de alcool etilic, iar produsul rezultat este încălzit cu anhidridă acetică în prezenţa acetatului de sodiu pentru formarea lactonei. Lactona este condensată cu bromură de 4-etilendioximagneziu, iar condensatul tratat cu hidroxid de potasiu în soluţie metanolică pentru închiderea inelului B. O hidroliză cu acid acetic formează un derivat hidroxidionic, care poate fi transformat cu uşurinţă în 19-norsteroizi sau în derivaţi ai estradiolului.

Avantajul principal al acestui procedeu de sinteză constă în faptul că se pot obţine compuşi din ambele serii în funcţie de necesităţi: fie din seria 19-norsteroizilor, fie din seria estradiolului.

ŞTIRI DIN R. P. POLONĂ

La Tarnobrzeg a intrat în funcţiune o instalaţie de acid sulfuric cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an. O altă instalaţie cu o capacitate de producţie de 200 000 t/an acid sulfuric se află în curs de construcţie. În acest an producţia de acid sulfuric a R. P. Polone va depăşi 1 mil. t.

★

Pentru anul 1964 se prevede o creştere a producţiei industriei chimice poloneze de 11,3% în comparaţie cu anul 1963, faţă de 6,3% cît este indicele de creştere mediu prevăzut pentru întreaga industrie. În cadrul industriei chimice, se prevede o creştere a producţiei de 12% în comparaţie cu anul 1963 la îngrăşăminte.

În ceea ce priveşte producţia de coloranţi de sinteză, aceasta va creşte de la 12 800 t în anul 1963 la 14 900 t în anul 1965, respectiv 22 000 t în anul 1970.

Producţia de sulf a uzinei de la Tarnobrzeg va creşte de la 195 000 t în anul 1963 la 400 000 t în anul 1965, pentru a atinge 700 000 t în anul 1970. Pentru anul 1975 se prevede o producţie de sulf de 1 000 000 t, iar pentru anul 1980 se prevede o producţie de 1 500 000 t.

★

Pornind de la considerentul că în tehnologia actuală a măcinării materialelor se consumă foarte multă energie, din care cea mai mare parte se transformă în mod inutil în căldură, cercetătorii departamentului de tehnologie chimică de la Institutul de cercetări nucleare din Varşovia au elaborat o nouă metodă de măcinare. Este interesant de semnalat faptul că pentru măcinarea clincherului în fabricaţia cimentului se consumă anual pe plan mondial 1% din producţia mondială de energie electrică şi că 99% din această energie se transformă în mod inutil în căldură.

În noul procedeu propus măcinarea particulelor are loc între rulouri cu diametru mic şi cu viteze periferice foarte mari, particulele supuse măcinării fiind introduse între rulouri cu o viteză egală cu viteza periferică a acestora.

ŞTIRI DIN R. P. UNGARĂ

O nouă instalaţie pentru fabricarea litoponului este în probe tehnologice. Pînă la sfîrşitul anului 1964 această instalaţie va produce peste 2 000 t litopon. Pentru realizarea ei, utilajele pentru uscare s-au importat din Anglia, iar cele pentru măcinare din R.F.G.

★

La sfîrşitul anului 1963 a fost pusă în funcţiune la Berente o nouă instalaţie de policlorură de vinil, cu o capacitate de producţie de 6 000 t/an, pentru care utilajele au fost livrate de firma Uhde. Tot în cursul anului 1963 a început construirea unei instalaţii de caprolactamă cu o capacitate de producţie de 5 000 t/an.

★

Pentru evitarea coroziunii provocate la şasiul autovehiculelor de către granulele de praf şi nisip în timpul circulaţiei acestora, în R.P.U. s-a înlocuit pulverizarea de ulei, a cărei eficacitate este discutabilă, cu un nou produs denumit Alhibit K. 175, care sub formă de emulsie apoasă aderă bine pe suprafaţa metalelor. După evaporarea apei, datorită stabilizatorului pe care îl conţine, noul produs formează pe şasiu o peliculă protectoare aderentă, insolubilă în apă şi care rezistă, de asemenea, şi la acţiunea de eroziune a nisipului şi a prafului.

★

În anul 1963 a fost pusă în funcţiune la combinatul de la Balaton o instalaţie de electroliză cu o capacitate de producţie de 7 000 t clor/an. O parte din clorul produs va fi utilizată pe loc la fabricarea unor insecticide, iar restul va fi utilizat de noua fabrică de celuloză din paie, care a fost recent construită pe malul Dunării.

ŞTIRI DIN BELGIA

Lîngă Ostanda se construieşte o fabrică de îngrăşăminte chimice care va produce anual 250 000 t fosfat de amoniu şi care este amplasată în apropierea uzinelor care fabrică azotat de amoniu. Se prevede, de asemenea, o instalaţie de granulare complet automată.

ŞTIRI DIN BOLIVIA

Se proiectează construirea unei fabrici de îngrăşăminte la Oruro, care va aduce economii în valoare de peste 500 000 de dolari în importul îngrăşămintelor.

ŞTIRI DIN IRLANDA

Industria îngrăşămintelor în această ţară va fi reorganizată pentru a putea acoperi complet cerinţele de îngrăşăminte pe plan intern. Se preconizează construirea unei fabrici de îngrăşăminte complet concentrate, îngrăşăminte granulate şi acid sulfuric. Pe de altă parte, s-a început construcţia unei fabrici de sulfat de amoniu şi azotat de amoniu. În anii 1961—1962 au fost produse mai mult de 350 000 t superfosfaţi care acoperă aproape total cerinţele interne.

ŞTIRI DIN S.U.A.

Prin folosirea unui gel de oxid feric hidratat drept catalizator s-a rezolvat în bună parte problema pierderilor de hidrogen în instalaţiile de stocare a hidrogenului lichid (provenite din trecerea spontană şi exotermică a hidrogenului din forma orto în forma para).

ŞTIRI DIN ARGENTINA

În curînd va începe construcţia unui complex de îngrăşăminte care va produce 100 000 t amoniac/an, 35 000 t azotat de amoniu, 40 000 t uree şi 35 000 t sulfat de amoniu.

ŞTIRI DIN MEXIC

În curînd va începe construirea a două fabrici de amoniac cu o capacitate de 400 şi 600 t/zi.

De asemenea, se va construi o fabrică de polietilenă (I.C.I.) şi derivaţi cu o capacitate de 20 000 t/an. Etilena va fi furnizată de o rafinărie vecină şi adusă prin conducte.

ŞTIRI DIN JAPONIA

Un nou centru petrochimic va lua fiinţă lîngă rafinăria Tokuyama, care va produce 100 000 t etilenă/an, 58 000 t propilenă/an, 45 000 t butan şi butilenă/an. Printre produsele care se vor fabrica din aceste materii prime se pot cita: acetaldehida, acidul acetic, acetatul de etil, butanol, octanol şi biclorura de etilenă.

ŞTIRI DIN INDIA

De curînd a fost inaugurată fabrica de îngrăşăminte de lîngă Madras. Ea va produce la început 51 000 t îngrăşăminte complexe, folosind ca materii prime fracţiuni de petrol, sulf şi roci fosfatice. Uzina este împărţită în trei secţii pentru fabricarea amoniacului, acizilor şi îngrăşămintelor propriu-zise. Capacitatea de producţie a secţiei de amoniac este de 10 000 t.

documentare

PROCESE ŞI APARATE

Distilarea cu vapori şi aplicarea ei la purificarea dimetiltereftalatului. Distilarea cu vapori este cunoscută de mult sub forma ei specială de distilare cu abur, fiind aplicată în industria grăsimilor, precum şi în industria petrolieră. Se prezintă principiile fundamentale ale procesului.

Din punct de vedere termodinamic şi constructiv, distilarea cu vapori este inferioară distilării în vid; în anumite cazuri prezintă însă avantaje, ca, de exemplu, la purificarea dimetiltereftalatului. Cînd dimetiltereftalatul este obţinut prin esterificarea acidului tereftalic cu metanol, sub presiune mare şi temperatură ridicată, după detentă rezultă un amestec vapori/lichid de 80—100°C, alcătuit în special din dimetiltereftalat şi vapori de metanol. Aceşti vapori de metanol pot servi direct ca transportor în timpul procesului de purificare. Se arată schema tehnologică şi bilanţul termic al procesului.

Sinn, R. şi Vogel, L. **Chemie — Ing. — Techn., 36, nr. 3, mart. 1964, p. 203—211.**

Un aparat pentru măsurarea modulului complex de elasticitate şi torsiune al polimerilor la pierderi mecanice ridicate. Modulul de elasticitate şi cel de torsiune al materialelor plastice prezintă interes pentru diferite scopuri. În articol se descrie un aparat de măsurare a modulelor complexe dinamice, de elasticitate şi torsiune la materiale plastice, în domeniul de frecvenţe de $10^{-3}-10^{-4}$ Hz. Aparatul se bazează pe principiul că o tensiune sinusoidală este lăsată să acţioneze pe o probă de material plastic şi se măsoară deformaţia produsă, precum şi unghiul de faze între tensiune şi deformaţie.

Se indică posibilităţile de folosire ale acestui aparat.

Pohl, G. **Plaste u. Kautschuk, 11, nr. 3, mart. 1964, p. 143—146.**

Coloană de rectificare cu piese din material plastic cu umplutură lemnoasă. În aparatura utilizată la fabricarea acidului acetic, a acetatului de etil şi a acetatului de butil se folosesc numeroase piese din cupru (căpăcele, preaplinuri, ştuţuri de abur, talerele coloanelor de rectificare). Pentru economisirea acestui metal, la Combinatul de chimizare a lemnului din Siavsk s-a încercat înlocuirea cuprului pentru căpăcele şi cupe de abur cu materiale plastice pe bază de răşini fenolformaldehidice şi copolimeri ai divinilacetilenei cu fenolformaldehidă, umplute cu pilitură de lemn.

Coloana de rectificare a acetatului de etil, prevăzută cu aceste piese, a lucrat discontinuu. Temperatura în vîrful coloanei era de 72—100°C. Coloana a fost oprită pentru reparaţii după 21 luni de funcţionare, piesele respective au fost înlocuite, şi coloana repusă în funcţiune. Rezultatele obţinute sînt satisfăcătoare.

Fedorov, E. A. **Him. maşinostroienie, nr. 2, mart. 1964, p. 3—4.**

Instalaţie pentru purificarea gazelor inerte de oxigen. A fost pusă la punct o instalaţie de laborator din sticlă pentru purificarea de oxigen a gazelor inerte. Instalaţia poate servi pentru diferite scopuri, în primul rînd pentru polarografie. Ca agent de purificare serveşte o soluţie alcalină de antrachinon-2-sulfonat de sodiu, care se regenerează pe zinc amalgamat. Purificarea gazului inert se efectuează în interiorul unei serpentine lungi de sticlă, în care gazul de purificat antrenează soluţia agentului de purificare. În instalaţie s-a purificat azot de la o concentraţie iniţială de 0,15% vol. O_2 pînă la o concentraţie mai mică de 2.10^{-5}/vol. O_2, la un debit de 150 ml/min.

Tenygl, J. **Chem. listy, 58, nr. 5, 1964, p. 573—576.**

Încărcarea electrică a lichidelor rău conducătoare în timpul curgerii turbulente. Comportarea lichidelor izolante în contact cu materiale solide bune conducătoare de electricitate, ca, de exemplu, conducte metalice, în cazul curgerii turbulente, reprezintă o problemă de importanţă practică. Astfel, distilate de uleiuri minerale se încarcă în timpul curgerii prin conducte tubulare şi această « electricitate statică » reprezintă o sursă de pericol, deoarece se pot produce scîntei în interiorul recipientului din material conductor, chiar cînd acesta este legat de pămînt.

După ce prezintă cunoscuta teorie a lui Helmholtz-Grouy referitoare la stratul dublu static, precum şi teoria clasică, completată de Reichardt, referitoare la stratul dublu dinamic din conducte, autorul expune teoria încărcării electrice a lichidelor rău conducătoare în timpul curgerii turbulente, arătînd că la aceste lichide sarcina liberă se repartizează peste întreaga secţiune a conductei şi că încărcarea este produsă de un mecanism de difuziune a ionilor prin stratul-limită. El deduce o relaţie care este o simplificare a relaţiei lui Koszman şi Gavis. După o comparaţie cu celelalte teorii, se arată posibilităţile practice de înlăturare a electricităţii statice la lichide rău conducătoare de electricitate.

Klinkenberg, A. **Chemie — Ing. — Techn., 36, nr. 3, mart. 1964, p. 283—290.**

Noi lichide de transfer caloric cu punct de fierbere înalt. Prin clorometilarea continuă a toluenului cu paraformaldehidă şi acid clorhidric, la 65—70°C, şi condensarea clormetiltoluenului cu toluen se obţine uleiul de sinteză XT3, conţinînd trei nuclee toluenice legate prin două punţi metilenice. Uleiul XT3, cu punct de curgere −18°C şi temperatură de fierbere 400°C, posedă proprietăţi interesante ca lichid de transfer de căldură. Fiind o hidrocarbură pură (d_{15} = 1,029, $t_{infer.}$ = 222°C, $t_{desc.}$ = 385°C) poate fi utilizat ca lichid de răcire sau încălzire în domenii largi de temperatură sau ca agent de răcire în reactoare nucleare. Se dau schema de obţinere şi curbele principalelor caracteristici la diferite temperaturi (tensiuni de vapori 1 torr la 70°C, căldură specifică 0,55 kcal/kg.°C la 200°C, viscozitate etc.) şi compararea cu principalele lichide de transfer folosite.

Glass, W. **Erdöl u. Kohle, 17, nr. 2, febr. 1964, p. 118—121.**

Determinarea efectului termic al reacţiei într-o instalaţie-pilot. Scopul cercetării a fost de a se determina efectul termic al reacţiei de contact dintre siliciu şi clorura de metil, cu formare de metilclorsilani şi de a determina pierderile de căldură şi căldura de reacţie. Experienţele s-au făcut într-o instalaţie-pilot, formată dintr-un reactor vertical încălzit cu ajutorul unei rezistenţe electrice, prevăzut cu agitator; în interiorul reactorului s-a introdus masa de contact, formată din siliciu şi catalizator, peste care s-a trecut clorura de metil. S-a determinat variaţia temperaturii în timpul reacţiei, s-a făcut bilanţul termic al aparatului şi s-a stabilit direcţia fluxurilor termice. Se arată care au fost modificările necesare într-o instalaţie-pilot destinată unor scopuri tehnologice pentru a putea servi la efectuarea măsurătorilor termice.

Habal, J. şi Klumpar, I. **Chémicky Průmysl, 14 (39), nr. 3, mart. 1964, p. 124—128.**

Problemele de amestecare în tehnică. Amestecul de materiale granulate uscate şi materiale grunjoase semiplastice. Amestecarea s-a dovedit a fi una dintre operaţiile cele mai dificile de conceput din punct de vedere matematic. Pînă în prezent nu s-a stabilit nici o formulă sau ecuaţie pentru calcularea gradului şi duratei de amestecare

în condiții determinate. Neexistînd nici o normalizare pentru construcția amestecătoarelor, fiecare industrie își concepe aparatele după nevoile sale. Făcîndu-se, însă, un studiu comparativ al tuturor tipurilor de amestecătoare existente, se poate deduce că trei tipuri de asemenea aparate, cu funcționare continuă, ar putea fi suficiente pentru rezolvarea majorității problemelor ridicate în industria chimică pentru amestecuri de materiale mergînd de la starea uscată la starea plastică.

Schneider, A. **Génie chimique (supliment la Chim. et Ind.), 91, nr. 3, mart. 1964, p. 75—86.**

Schimbătorii de căldură cu suprafață secundară.

Condamin, R. **Ind. Chim. belge, 29, nr. 2, febr. 1964, p. 113—130.**

Aparat automat pentru citirea diagramelor de electroforeză prin fotometrare directă.

Pavlu, J. **Chem. listy, 58, nr. 3, mart. 1964, p. 315—316.**

Estimarea capacității calorice pentru lichide.

Mc. Kelvey, F. E. **Petr. Refiner, 43, nr. 2, febr. 1964, p. 115—120.**

Calculul suprafeței de transfer caloric și de masă la condensarea vaporilor unui amestec de doi componenți.

Bobe, L. S. și Semihatov, S. N. **Him. mașinostroienie, nr. 2, mart. 1964, p. 12—17.**

CHIMIE FIZICĂ

Efecte saline și de mediu asupra echilibrelor acid-bază ale unor indicatori într-un dizolvant metanol-apă. Se determină constantele termodinamice de disociere la 25°C, în soluție de acid clorhidric în metanol 33,4% $[p({}_sK_{Hsn})]$ pentru *p*-nitroanilină (0,408), acid metilpicric (0,979), acid dimetilpicric (1,712) și *m*-crezolsulfonftaleina (1,703). Efectele saline și de mediu sînt corelate cu tipul de sarcină. Pentru toate cazurile

$$p({}_sK_{Hsn})\left(\text{suma} - \log m_H - \log \frac{msn}{m_{Hsn^+}}\right)$$

este o funcție liniară de tăria ionică.

Se determină, de asemenea, termenii efectelor saline pentru *p*-nitroanilină și acid metilpicric în amestecuri acid clorhidric—clorură de sodiu de tărie ionică totală 0,559 și 1,13, în metanol 33,4%. Logaritmul efectului salin pentru ambii indicatori variază liniar cu compoziția amestecului acid-sare.

Rosenthal, D., Hetzer, H. B. și Bates, R. G. **J. Amer. Chem. Soc., 86, nr. 4, febr. 1964, p. 549—554.**

Determinarea maselor moleculare cu ajutorul osmometriei termoelectrice în fază de vapori. Se descrie un osmometru termoelectric în fază de vapori pentru determinarea maselor moleculare și a activității osmotice a soluțiilor. Aparatul permite convertirea diferenței tensiunii de vapori dintre soluția substanței studiate și solventul pur în diferența de temperatură dintre punctul de contact al unuia sau mai multor termocupluri. Diferența de temperatură se poate determina prin considerarea transferului caloric și de masă în stare statică.

Se discută aplicarea aparatului și a metodei la determinarea maselor moleculare ale unor probe de polistiren cu valori cuprinse între 3 000 și 14 000.

Van Dam, J. **Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 83, nr. 2, febr. 1964, p. 129—140.**

Studiul proceselor de structurare la cristalizarea aluminatului monocalcic la diferite temperaturi. Cimentul aluminos constituie unul dintre cei mai importanți lianți, caracteristicile sale tehnice fiind determinate în special de conținutul de aluminat monocalcic $CaO.Al_2O_3$. În lucrare se prezintă rezultatele studierii proceselor de hidratare și structurare în suspensiile concentrate de aluminat monocalcic la temperatura de 1—60°C.

S-a constatat că viteza de hidratare și structurare a suspensiilor de aluminat monocalcic crește brusc cu mărirea temperaturii, iar rezistența finală a structurii se micșorează. Acest fenomen se explică prin separarea de $Al(OH)_3$ în cursul hidratării aluminatului, care împiedică coalescența cristalelor de hidroaluminați, precum și prin creșterea solubilității aluminatului cu temperatura.

Tulovskaia, Z. D., Segelova, E. E. și Rebinder, P. A. **Koloidn. J., 26, nr. 2, mart.-apr. 1964, p. 252—257.**

Unele regularități în spectrele unor derivați de furan, tiofen și selenofen. Se dau benzile caracteristice spectrelor UV și Raman pentru furan, tiofen, selenofen, derivații lor 2-propil, 2-propenil, 2-ciclopropil și etilene 1,2-disubstituite cu furan, respectiv cu tiofen și selenofen.

Numărul de duble legături conjugate determină intensitatea benzilor Raman și deplasează maximul de absorbție în UV. Apar și fenomene datorită conjugării ciclopropanului cu heterocicli.

Treșciova, E. G., Ekkardt, D. și Iuriev, I. K. **J. fiz. him. 38, nr. 2, febr. 1964, p. 295—303.**

Fotoliza acidului polimetacrilic în soluție apoasă. Autorii au studiat fotoliza acidului polimetacrilic în soluție apoasă în funcție de *p*H, de lungimea lanțului polimerului, de concentrația polimerului, precum și de concentrația electrolitului. Iradierile au fost efectuate cu lumina de lungime de undă de 2 537 Å.

Din cercetările efectuate rezultă că susceptibilitatea la fotoliză a acidului polimetacrilic descrește cu creșterea valorilor *p*H, devenind practic constantă la limita domeniului *p*H. Mici variații în lungimea lanțului polimeric și în concentrația în polimer, precum și variații mici în concentrația electrolitului nu au efect asupra fotolizei. S-a constatat că micșorarea susceptibilității la fotoliză o dată cu creșterea gradului de ionizare a acidului nu este proporțională cu micșorarea sau mărirea numărului de grupe COOH, respectiv COO^-.

Chou, C. H. și Jellinek, H. H. G. **Canad. J. Chem., 42, nr. 3, mart. 1964, p. 522—531.**

Despre mecanismul absorbției zirconiului în mediu de acid azotic pe silicagel. S-a studiat cinetica adsorbției unor cantități mici de zirconiu în soluții de acid azotic în funcție de tipul de silicagel folosit ca adsorbant și de compoziția soluției. Zirconiul a fost marcat cu ajutorul izotopului $^{95}Zr(+^{95}Nb)$ aflat în forma oxalat. S-a studiat, de asemenea, cinetica desorbției zirconiului de pe silicagel în funcție de aciditatea soluției în care se găsea zirconiul. Cele mai lente procese care influențează cinetica adsorbției le constituie formarea de azotați complecși sau de compuși hidrolizați ai zirconiului și de asemenea difuziunea zirconiului prin granulele sorbantului. Rezultă că mecanismul de adsorbție a zirconiului depinde de aciditatea soluției.

Caletka, R. și Kyr, M. **Collect. Czechoslov. chem. Commun., 29, nr. 5, mai 1964, p. 1 150—1 162.**

Efecte de dizolvant în chimia organică. II. Sulfolan, un dizolvant aprotic slab bazic cu constantă dielectrică înaltă. Se dau rezultatele unor măsurători crioscopice și de echilibru de indicatori pentru acid sulfuric în sulfolan (tetrametilensulfonă). Constanta crioscopică este −64,8 grd. kg/mol (lit. 66,2), iar factorul *i* este axproximativ 1, indicînd neprotonarea mediului. Se construește o funcție H_0 de corelare a acidității cu concentrațiile stoechiometrice, obținîndu-se acidități foarte înalte la concentrații relativ joase de acid. Mici cantități de apă reduc mult aciditatea. Ionul de sulfat acid este solvatat de molecule de acid sulfuric, și nu de dizolvant. Sulfolanul este un dizolvant cu bazicitate extrem de redusă, asemănător nitrometanului, dar mai ușor de manipulat și de purificat.

Arnett, M. și Douty, C. F. **J. Amer. Chem. Soc., 86, nr. 3, febr. 1964, p. 409—412.**

Căldurile de hidratare și entropiile ionilor în soluții apoase. A fost dedusă o ecuație a căldurilor și entropiilor de hidratare ale diferiților ioni în apă, pe baza constantelor dielectrice determinate în apropierea ionilor și pe baza existenței spațiilor goale aderente de suprafața ionilor.

S-au trasat curbele căldurilor de hidratare și ale entropiilor de hidratare în funcție de variația mărimii razelor ionice ale diferitelor elemente.

Datele calculate pe baza ecuației sînt concordante cu determinările experimentale.

Glueckauf, E. **Trans. Faraday Soc., 60, nr. 495, part. 3, mart. 1964, p. 527—577.**

Unele probleme ale analizei sedimentometrice de dispersie. În analizele sedimentometrice obișnuite pentru toate particulele unui sistem polidispers se ia aproape întotdeauna aceeași greutate specifică normală a

substanței din care sînt formate particulele. Cu toate acestea, s-a stabilit experimental că greutatea specifică de sedimentare, sau așa-numita greutate specifică aparentă, diferă de greutatea specifică normală a substanței. În articol se indică metode de calcul pentru greutatea specifică de sedimentare a particulelor fazei disperse a suspensiei. Se propune forma analitică cea mai generală pentru curbele de distribuție ale sistemelor polidisperse, ale căror cazuri particulare le constituie numeroase legi teoretice și empirice ale distribuției mărimilor întîmplătoare. Se arată posibilitățile de calcul analitic al principalilor indici de dispersie și compoziției fracțiunilor sistemelor polidisperse cu ajutorul unui număr minim de date experimentale.

Avdeev, N. I. **Koloidn. J., 26, nr. 2, mart.-apr. 1964, p. 145—152.**

Distribuția densității de spin a electronului neîmperecheat într-un macroradical format la γ-iradierea polistirenului.

Sunțov, E. V. și Votinov, M. P. **Optika i Spektr. 16, mart. 1964, p. 543—545.**

Reologia polimerilor. Teoria tixotropiei.

Leonov, Al. și Vinogradov, G. V. **Dokl. Akad. Nauk SSSR, 155, nr. 2, mart. 1964, p. 406—409.**

Studii de rezonanță magnetică nucleară cu aluminiu-27 asupra sistemelor catalitice Ziegler.

Di Carlo, E. N. și Swift, A. E. **J. Phys. Chem., 68, nr. 3, mart. 1964, p. 551—555.**

Capacitatea monostratului în adsorbția fizică a gazelor pe solide.

Sing, K. S. W. **Chem. Ind., nr. 8, febr. 1964, p. 321—322.**

Determinarea căldurilor de umectare a hidroxizilor metalelor cu apă.

Cealîe, V. P., Makarova, Z. I., Zoria, V. T. **Koloidn. J., 26, nr. 2, mart.-apr. 1964, p. 263—266.**

Termodinamica statistică a modelului de rețea al unei molecule de polimer.

Mazur, J. **J. Chem. Phys. 40, nr. 4, febr. 1964, p. 1 001—1 007.**

Termodinamica reacțiilor de izomerizare a unor dialchilbenzeni.

Babin, E. P., Marștupa, V. P. și Kolesniho I. M. **Neftehimiia, 4, nr. 2, mart.-apr. 1964, p. 236—240.**

CINETICĂ ȘI CATALIZĂ

Cinetica pirolizei hidroperoxizilor de alchil și energiile lor de disociere a legăturii O—O. Calculul pe bază de contribuții aditive de grup ale căldurilor de formare, ΔH_f^0, pentru peroxizi și hidroperoxizi de alchil, dă rezultate concordante cu valorile experimentale, cu excepția hidroperoxidului de *terț*-butil, care diferă cu 6,3 kcal/mol. Pe baza energiei de disociere a legăturii D (*R*O—OH), de 42 kcal/mol, se arată că în soluție hidroperoxidul de *terț*-butil se descompune printr-un mecanism implicînd radicali *terț*-BuO_2 și *terț*-*Bu*O, prin reacția 2-*terț* $BuO_2 \rightarrow 2$ *terț*-*Bu*O + O_2. Această reacție duce la o dependență la puterea 4/3 de hidroperoxidul de *terț*-butil; în dizolvanți foarte reactivi, care pot converti direct RO_2 la *R*O, dependența devine 3/2. Pentru descompunerea hidroperoxidului de ciclohexil ($R = C_6H_{11}$) se propune o nouă reacție de inițiere: 2 $C_6H_5CH{=}CH_2$ + + *R*COOH $\rightarrow$ $C_6H_5{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C_6H_5$ + RO_2.

Benson, S. W. **J. Chem. Phys. 40, nr. 4, febr. 1964, p. 1 007 — 1 01.**

Rolul suporturilor în hidrogenarea catalitică. II. Efecte de activare a diverșilor purtători din oxizi metalici asupra paladiului, în legătură cu susceptibilitatea magnetică și capacitatea de adsorbție a catalizatorului și studii asupra sinterizării catalizatorilor de paladiu. La hidrogenarea ciclohexenei în etanol cu catalizatori de paladiu, natura suportului influențează activitatea catalizatorului. Se studiază diverși oxizi metalici (ZrO_2, ThO_2, Cr_2O_3, Al_2O_2, MgO, TiO_2). Pe măsura accentuării caracterului paramagnetic al catalizatorului, funcție de suport, crește și activitatea catalitică. La mărirea conținutului de paladiu pe ThO_2 de la 6 la 24 mg/g, activitatea crește de la 225 ml hidrogen (absorbție în 5 min) la 283 ml, pentru a scădea la 270 ml la 48 mg/g, în timp ce susceptibilitatea magnetică crește continuu. În cazul suporților micști, rezultatele optime le dau $MgO.CO_2$ și $MgO.ThO_2$. Sinterizarea (4 ore, la 350°C) paladiului pe suporturi cu pari de diferite mărimi duce la scăderea activității, mai accentuată cu cît parii sînt mai mici. Pe măsura ridicării conținutului în paladiu, scăderea activității la sinterizare este mai mare. Aglomerările de cristalite care dau acest efect au loc pînă la 400°C, temperaturi superioare de sinterizare neavînd un efect mai mare.

Maxted, E. B. și Ali, S. I. **Chem. Soc., mart. 1964, p. 1 127—1 132.**

Cinetica oxidării izobutenei la metilacroleină pe catalizator de cupru. Pentru stabilirea legilor generale ale oxidării selective a hidrocarburilor nesaturate este necesar să se studieze cinetica procesului de oxidare a acestora. În timp ce cinetica oxidării propenei a fost studiată de cîțiva autori, oxidarea homologilor acesteia nu a fost cercetată încă în direcția aceasta.

În această lucrare, pe baza schemei reacției de oxidare a izobutilenei la metilacroleină, propusă de autori, s-au dedus ecuațiile cinetice ale formării produsului principal al reacției și celui secundar: bioxidul de carbon. Acestea concordă satisfăcător cu ecuațiile stabilite empiric.

S-au determinat, de asemenea, energiile de activare ale reacțiilor de formare a celor doi compuși (E_1=14 și E_2=23 kcal/mol).

Studiul a fost efectuat pentru intervalul de temperatură 330—385°C., concentrația oxigenului variind între 2 și 3%, iar cea a izobutenei între 7 și 80% vol.

Șapovalov, L. P., Gorohovațki, I. B., Rubanik, M. I. **Kin. i kataliz., 5, nr. 2, mart.-apr. 1964, p. 330—336.**

Descompunerea termică a propanului. I. Introducere și studiul experimental al pirolizei propanului pur. Viteza de piroliză a propanului pur între 525 și 600°C și la presiuni inițiale între 10 și 150 mm col. Hg este independentă de raportul suprafață/volum al reactantului și de natura suprafeței reactorului (cuarț, pirex, tratare cu HF, PbO, KCl). Nu se observă efecte de perete decît cînd suprafața pune în libertate inhibitori sau acceleratori [$Mg(ClO_4)_2$, grăsime]. Ordinul inițial de reacție este cuprins între 1,2 și 1,3 la 546°C și 200 și 500 mm col. Hg. Între 545 și 600°C, energia de activare este de 67 kcal/mol, la presiunea inițială de 300 mm col. Hg. Produsele principale ale reacției sînt CH_4, C_2H_4, C_3H_6 și H_2 cu raport $(C_3H_6) + (H_2)/(C_2H_4) + (CH_4)$ aproximativ 1; la 10% grad de avansare și 551°C apare și etan.

Martin, R., Dzierzinski, M. și Niclause, M. **Chim. phys. 61, nr. 3, mart. 1964, p. 286—297.**

Structura și proprietățile catalizatorilor de polimerizare a oxidului de propilenă obținuți prin hidroliza complexului $FeCl_3$ — monomer. Hidroliza complexului $FeCl_3$ — oxid de propilenă cu apă duce la obținerea unor catalizatori de polimerizare a oxidului de propilenă cu activitate stereospecifică mărită. Catalizatorul se prepară prin reacția clorurii de fier anhidre în eter etilic cu oxid de propilenă, la 0°C, în atmosferă inertă sau vid. Hidroliza se face în acetonă la 40°C. Catalizatorii hidrolizați cu doi echivalenți apă dau polimeri cu grad de cristalinitate 0,09, iar cei cu trei echivalenți apă dau polimeri cu grad de cristalinitate 0,23.

Catalizatorii au activitate și la polimerizarea oxidului de etilenă.

Kazanski, K. S., Banțîrev, G. I. și Entelis, S. G. **Dokl. Akad. Nauk SSSR, 155, nr. 1, mart. 1964, p. 132—135.**

Efectul presiunii asupra vitezelor hidrolizei acide a trimetilenoxidului și a epiclorhidrinei. Se studiază efectul presiunii (de la 0 la 7 kbar) asupra hidrolizei la 25°C, în prezența acidului percloric 0,003—0,06 *M*, a trimetilenoxidului și epiclorhidrinei. După corectare pentru efecte de compresibilitate (circa 15%), se obțin curbe corespunzînd unor cinetici de ordinul I în oxid. În ambele cazuri volumele de activare sînt negative ($V_0 = -5{,}5 \pm 3$ ml/mol pentru trimetilenoxid, $V_0 = -8{,}5 + 3$ ml/mol pentru epiclorhidrină), indicînd un mecanism *A2* în contradicție cu datele anterioare care pledau pentru un mecanism *A1*.

Le Noble, W. J. și Duffy, M. **J. Phys. Chem., 68, nr. 3, mart 1964, p. 619—622.**

Studiul cineticii și mecanismului oxidării hidrocarburilor din benzină în fază gazoasă. V. Analiza calitativă prin cromatografie de gaze a produselor intermediare la oxidarea *n*-heptanului în domeniul de temperatură joasă. Oxidarea *n*-heptanului în amestec echimolecular cu

oxigen este studiată în domeniul oxidării lente (300 mm col. Hg, 215°C, 10 min.,) și al flăcării reci (150 mm col Hg, 235°C,5 min). Analiza produselor de reacție se face prin cromatografie de gaze într-o combinație de coloane (ulei de silicon de 4018150 D, hexaetilenglicoldimetileter-squalan, polietilenglicolsqualan) și spectrometrie de masă. În produsele de reacție se pun în evidență circa 50 de componente: alcani (C_2-C_7), 1-alchene (C_2-C_7), 1,3-butadienă, α-epoxizi (C_2-C_5), eteri ciclici cu cinci atomi (terahidrofuran și 2-metil-, 2-etil-, 2-propil-, 2,5-metiletilderivați) și șase atomi (2,6-dimetiltetrahidropiran), aldehide saturate (C_2-C_4, C_7) și nesaturate (acroleină, crotonaldehidă), cetone saturate (C_3-C_7 cu izomerii de poziție) și nesaturate (metilvinilcetona), alcooli (C_1, C_2, nC_3, C_7 izomerii 1—4), cetoalcooli (butanon-2-01-4), bioxid de carbon și apă. Se propune un mecanism care să coreleze aceste produse.

Schröder, E., Öhlemann, G. și Leibnitz, E. **Z. phys. Chem., Leipzig, 225, nr. 3/4, mart. 1964, p. 175—196.**

Contribuție la studiul scindării narcotolinei. S-a studiat viteza de scindare a narcotolinei în soluții apoase slab alcaline, la diferite temperaturi, stabilindu-se că în aceste condiții, scindarea este o reacție de ordinul I. S-au calculat constanta de viteză și energia de activare a reacției.

În vederea obținerii celor două produse de scindare (cotarnolina și meconina) s-a elaborat o metodă preparativă cu care se obțin randamente aproape cantitative.

Prin hidrogenarea cotarnolinei rezultă hidrocotarnolină care, prin metilare cu diazometan, trece în « hidrocotarnină ».

Zzadon, B. și Dezséri, E. **Magyar Kémiai Folyàirat, 70, nr. 3, mart. 1964, p. 126—129.**

Mecanismul interacțiunii ciclohexanului cu suprafața unui catalizator metalic

Balandin, A. A., Gudkov, B. S. și Fedorovici, R. M. **Dokl. Akad. Nauk SSSR, 155, nr. 3, mart. 1964, p. 626—628.**

Prepararea modificată a catalizatorilor de nichel-Raney.

Tyman, J. H. P. **Chem. Ind., nr. 10, mart. 1964, p. 404—405.**

Sinteza izoprenului din propilenă. III. Compoziția produselor de dimerizare a propilenei.

Feldblum, V. S., Miasnikova, L. D., Krinkov, S. I. și Farberov, M. I. **Neftehimiia, 4, nr. 2, mart.—apr. 1964,p. 257—261.**

Cinetica creșterii cristalelor.

Nancollas, G. H. și Purdie, N. **Quaterly Rev., 18, nr. 1, 1964, p. 1—20.**

CHIMIE ANORGANICĂ

Reactivitatea gazelor nobile. O nouă metodă de obținere a XeF_2. Difluorura de xenon, XeF_2, se prepară din elemente (fluor 2,17 g, xenon 6,81 g) la temperatură obișnuită într-o autoclavă de 80 cm^3 din nichel sau metal monel. Presiunea inițială este de 35 atm; reacția fiind puternic exotermă (40—60 kcal/mol) există pericol de explozie. În final, presiunea scade la 8 atm, după detentă se izolează 6,79 g XeF_2 solid.

Hutoreți ki, V. M. și Șpanski, A. V. **Dokl. Akad. Nauk SSSR, 155, nr. 2, mart. 1964, p. 379—380.**

Pământuri rare fluorescente în cristale semiconductoare de tiospineli. S-au obținut cristale semiconductoare de tiospineli conținînd pământuri rare (R), în vederea studierii caracteristicilor lor fizice. S-au cercetat sistemele CdS-In_2S_3-Tm_2S_3 și s-a stabilit că noii compuși obținuți, CdR_2S_4 și CdR_2Se_4, conținînd pământuri rare cu raza ionică mică, prezintă structură spinelică. Dintre pământurile rare cercetate, mai reprezentativ s-a dovedit a fi tuliul. S-au făcut cercetări mai detaliate asupra sistemului peudobinar $CdIn_2S_4$-$CsTm_2S_4$, obținîndu-se monocristale ale căror constante de rețea și fluorescență în infraroșu au fost determinate. Structura compusului $CdTm_2S_4$ s-a dovedit a fi de tip spinel normal. Monocristalele obținute au prezentat o electroluminiscență slabă în infraroșu.

Suchow, L. și Stemple, N. R. **J. Electrochem. Soc., 111, nr. 2, febr. 1964, part. I, p. 191—195.**

Proprietățile catalitice ale cobaltului obținut prin descompunerea termică a amalgamului. Sînt bine cunoscute proprietățile catalitice ale cobaltului obținut prin reducerea cu hidrogen a oxidului de cobalt.

Autorii au studiat acțiunea catalitică a pulberii de cobalt obținute prin descompunerea termică a amalgamului de cobalt. Amalgamul s-a preparat prin electroliza unei soluții pure de clorură de cobalt la o densitate de curent de 1 A/cm^2, cu anod de platină și catod de mercur, iar descompunerea s-a realizat la temperatura de 230°C și la presiunea de 10^{-5}mm col. Hg într-o instalație specială de vid.

Cercetările efectuate asupra hidrogenării benzenului cu cobalt din amalgame au arătat că acesta este catalizator activ al procesului.

Agronomov, A. F. și Mișcenko, A. P. **Vestnik Mosk. Univ., nr. 2, mart.-apr. 1964, p. 64—67.**

Azotura de bor pirolitică. Azotura de bor pirolitică, având o structură cristalină analogă cu cea a grafitului pirolitic, se obține din fază gazoasă la temperatura de 1 900°C și la presiunea de circa 1 mm col. Hg, conform reacției:

$$BCl_3 + NH_3 \rightarrow BN + 3\ HCl.$$

În prezent azotura de bor se livrează în plăci sau sub formă de produse finite.

Azotura de bor prezintă o conductibilitate termică excepțională, cea mai ridicată rezistență electrică dintre toate materialele cunoscute, este practic inertă din punct de vedere chimic, rezistă bine la șocuri termice și prezintă o serie de caracteristici speciale din punctul de vedere al transmisiei undelor scurte și infraroșii. Datorită acestor caracteristici, ea a găsit numeroase aplicații, în special în termotehnică și electrotehnică.

Bashe, M. și Schiff, D. **Materials in Design Engng., 59, nr. 2, febr. 1964, p. 78—81.**

Influența azotaților asupra extracției acidului azotic cu ajutorul aminelor alifatice cu catenă lungă. S-a cercetat influența prezenței azotaților metalici, ca: $Al(NO_3)_3$, $Ca(NO_3)_2$, $LiNO_3$ și $UO_2(NO_3)_2$, asupra extracției acidului azotic din soluții apoase cu ajutorul aminelor alifatice cu catenă lungă.

S-au studiat două cazuri: *a)* extracția din soluții apoase care conțin un azotat neextractibil, ca cel de aluminiu, de calciu sau de litiu; *b)* extracția din soluții apoase care conțin un azotat extractibil, ca azotatul de uranil.

Pentru ambele cazuri au fost deduse ecuațiile care descriu procesele respective și s-au trasat curbele de extracție pentru diferite concentrații ale acidului azotic și pentru diferite compoziții ale fazei organice.

Baroncelli, F., Scibona, G., Zifferero, M. **Energia nucleare, 11, nr. 3, mart. 1964, p. 129—133.**

Cristalizarea sărurilor inițiată prin ultrasunete. Cristalele de sulfat de cupru, $CuSO_4.5H_2O$, și cele de ortofosfat de sodiu secundar, $Na_2HPO_4.12H_2O$, iradiate cu ultrasunete timp de 5, 10 și 15 min, au prezentat tendință de cristalizare mai rapidă, comparativ cu aceleași soluții lăsate să cristalizeze fără a fi în prealabil supuse la ultrasunete. Pentru experimentare s-au folosit soluții apoase 30% $CuSO_4.5H_2O$ și 10% $Na_2HPO_4.12H_2O$. În cazul sulfatului de cupru s-a manifestat o influență sensibilă a duratei de iradiere cu ultrasunete asupra formelor cristaline obținute. Se poate trage concluzia că în soluțiile iradiate are loc o formare mai rapidă a germenilor de cristalizare.

Wawrzyczek, W. **Przem. Chem. 43, nr. 3, mart. 1964, p. 139—141.**

Iodura de digermanil.

Mackay, K. M. și Roebuck, P. J. Y. **Chem. Soc., mart. 1964. p. 1 195—1 196.**

Relativ la temperaturile de topire și de fierbere ale sărurilor.

Sokolov, O. K. **Izv. Akad. Nauk SSSR, Metallurghiia i gornoie delo, nr. 2, mart.-apr. 1964, p. 58—62.**

SUBSTANȚE PURE

Relativ la determinarea eficacității produselor de topire zonală. Criteriul utilizat în prezent pentru aprecierea eficacității produselor de topire zonală îl constituie coeficientul de repartiție, care reprezintă raportul concentrațiilor impurităților în faza solidă și în faza lichidă. Coeficientul de repartiție, referindu-se de fiecare dată la o anumită impuritate, este un criteriu specific, care nu permite o exprimare mai generalizată a desfășurării procesului. Pentru

a remedia cele de mai sus, autorii propun ca în aprecierea eficacităţii recristalizării zonare să se ia în consideraţie gradul de « ordonare » sau de « dezordine » al distribuţiei impurităţilor pe întreaga lungime a barei cu ajutorul aşa-numitei funcţii a entropiei, care se exprimă prin formula:

$$S = -\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n} C_{ij} \lg C_{ij}$$

în care: C_{ij} este concentraţia impurităţii i (la un număr total de impurităţi $=m$) în zona j (la un număr total de zone $=n$).

Formula permite determinarea comportării impurităţilor individuale, a combinaţiilor lor şi a sumei tuturor impurităţilor existente în proces.

Vinogradovici, V. N., Adler, I. P., Voipian, A. E. Izv. Akad Nauk. SSSR, Metallurghiia i gornoie delo nr. 2, mart.-apr. 1964, p. 63—68.

Rafinarea continuă în vid a seleniului cu condensarea fracţionată a vaporilor. Rafinarea în vid a seleniului în vederea obţinerii unui grad înalt de puritate se bazează pe diferenţele considerabile între presiunile de vapori ale seleniului, seleniurilor metalice şi impurităţilor. În articol se arată rezultatele obţinute în urma distilării seleniului în vid, într-o coloană cu talere cu funcţionare continuă, urmată de condensarea succesivă a vaporilor pe ecrane speciale de cuarţ. Se indică schema aparaturii de lucru.

S-au studiat parametrii de funcţionare a aparaturii şi s-au stabilit condiţiile în care se poate asigura o purificare înaintată a seleniului.

Isakova, R. A., Esintin, V. S., Nesterov, V. N., Tazeiv, J. S. ,Morozov, I. F. şi Gherasimov, V. S. Ţvet. Met. 37, nr. 4, apr. 1964, p. 55—60.

O tehnică fizico-chimică pentru evaluarea defectelor în grafit.

Spain, I. L., Ubbelohde, A. R. şi Young, D. A. J. Chem. Soc., mart. 1964, p. 920—927.

Obţinerea unor depuneri epitaxiale de GaP prin intermediul mecanismului de transport al Ga_2O.

Forosh, C. J. J. Electrochem. Soc., 111, nr. 2, febr. 1964, part. I, p. 180—183.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Omogenizarea polimolecularităţii celulozei sulfat în decursul procesului de clorurare şi hidroliză. Se arată metodele utilizate pentru scăderea viscozităţii, a gradului de polimerizare şi a conţinutului de α-celuloză în celuloza sulfat prehidrolizată în prealabil în decursul clorurării cu cantităţi crescătoare de clor şi în timpul hidrolizei cu cantităţi variabile de acid azotic. Se arată valorile de polimolecularitate a celulozei degradate în modul descris. S-a constatat că efectuînd clorurarea cu cantităţi mărite de clor sau în trepte, ca şi în cazul hidrolizei cu HNO_3 fierbinte diluat, are loc ruperea catenelor macromoleculare, însoţită de mărirea omogenităţii polimolecularităţii. Folosirea unui exces de clor sau a metodei de clorurare în trepte duce la obţinerea unui tip de polimolecularitate special. Prin hidroliză cu acid azotic fierbinte se poate obţine o celuloză de calitate similară (conţinut de catene şi macromolecule) cu a alcalicelulozelor uzuale, care se pretează a fi prelucrată prin procedeul viscoză într-o singură treaptă.

Mašura, V. Chemicky Průmysl, 14 (39), nr. 5, mai 1964, p. 254—258.

Recuperarea protactiniului-231 din reziduurile de la rafinarea uraniului. Protactiniul-231 este izotopul cu viaţa cea mai lungă a protactiniului şi foarte adecvat pentru studii cu trasoare.

Se descrie un proces dezvoltat în vederea recuperării protactiniului-231 din reziduurile de uraniu cunoscute ca nămoluri eterice. El constă în esenţă din tratarea reziduurilor cu o soluţie de acid azotic care conţine şi o cantitate mică de acid fluorhidric, urmată de extragerea uraniului cu tributilfosfat soluţie 20% în lampant inodor. Prin adăugarea clorurii de aluminiu în rafinatul apos, rezultă un precipitat care antrenează protactiniul. Urmează digerarea precipitatului cu o soluţie apoasă de hidroxid de sodiu şi dizolvarea în amestec acid clorhidric — acid fluorhidric — apă. Extracţia protactiniului din soluţie se face cu diizobutilcetonă, care manifestă mare selectivitate pentru protactiniu.

Hillary, J. I. şi Morgan, A. R. Ind. Chem., 40, nr. 3, mart. 1964, p. 131—136.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Ureea ca îngrăşământ. Autorul prezintă în mod succint metodele industriale de fabricare a ureei, principalele ei proprietăţi fizico-chimice legate în special de utilizarea ei ca îngrăşământ în amestec cu alte tipuri de îngrăşăminte cu azot, fosfor şi potasiu (solubilitate, higroscopicitate, reactivitate etc.). Se enumeră apoi principalele avantaje şi dezavantaje ale folosirii ureei ca îngrăşământ şi se fac o serie de consideraţii asupra comportării ureei în sol (hidroliză şi nitrificare, pierderi de amoniac în diferite soluri, mobilitate în sol).

În încheiere se prezintă o serie de rezultate ale experienţelor recente de cîmp, în care s-a utilizat ureea ca îngrăşământ pentru păşuni, cereale, tutun, spanac, sfeclă de zahăr, cartofi, livezi şi culturi exotice (cafea, trestie de zahăr).

Gasser, J. K. R. World Crops, 16, nr. 3, mart. 1964, p. 25—32.

Influenţa îngrăşămintelor asupra numărului de microorganisme din sol şi a recoltei de struguri. S-a studiat influenţa îngrăşămintelor organo-minerale şi minerale asupra numărului de microorganisme din sol, a cantităţii de bioxid de carbon din atmosfera solului şi a recoltei de struguri pe soluri argilo-nisipoase.

S-a constatat că atît numărul microorganismelor din sol cît şi cantitatea de bioxid de carbon cresc apreciabil prin introducerea îngrăşămintelor organo-minerale şi minerale în solurile argilo-nisipoase.

În urma intensificării activităţii microbiologice şi, drept consecinţă, a îmbunătăţirii sistemului de nutriţie a plantelor, s-a obţinut o recoltă de struguri de 2—3 ori mai mare în comparaţie cu suprafeţele netratate.

Kutko, L. F., Melnik, M. I. şi Polesko, I. A. Agrobiologhiia, 29, nr. 2, mart.-apr. 1964, p. 265—270.

Influenţa formelor îngrăşămintelor cu azot şi a microelementelor asupra dezvoltării bumbacului.

Andriuşcenko, V. K. Agrobiologhiia, 29, nr. 2, mart.-apr. 1964, p. 295—296.

ELECTROCHIMIE

Influenţa compuşilor sulfului asupra structurii depunerilor electrolitice de cupru. Obţinerea depunerilor epitaxiale de cupru este influenţată în mare măsură de orientarea substratului şi de condiţiile speciale de formare a depunerii. Adăugarea agenţilor obişnuiţi folosiţi în băile de electroliză pentru a ameliora calitatea depunerii (luciul, scăderea tensiunilor interne) duce, în general, la creşterea polarizării catodice, cu excepţia unor compuşi ai sulfului (hidrogen sulfurat, sulfură de carbon, tiosulfat de sodiu, tiouree) care produc un efect invers. Cercetările experimentale au dovedit că adăugarea compuşilor sulfului bivalent în băile pe bază de sulfat de cupru modifică forma cristalină a depunerilor formate pe suprafaţa monocristalelor de cupru, proces care poate fi explicat pe baza fenomenelor de adsorbţie superficială.

Barnes, S. C. J. Electrochem. Soc., 111, nr. 3, mart. 1964, p. 296—299.

Depunerea simultană din soluţii neapoase a nichelului cu niobiul, tantalul, titanul şi zirconiul. Depunerile de niobiu, tantal, titan şi zirconiu prezintă un deosebit interes datorită rezistenţei la coroziune ridicate a acestor metale. Deoarece depunerea electrolitică a acestor metale singure prezintă o serie de dificultăţi, s-a cercetat depunerea lor simultană cu nichelul sub formă de aliaje binare Ni-Nb, Ni-Ta, Ni-Ti, Ni-Zr.

S-a stabilit că niobiul, titanul şi zirconiul se depun simultan cu nichelul din soluţiile corespunzătoare de $NbCl_5$, $TiCl_4$, $ZrCl_4$ în alcool etilic, propilic şi butilic, în prezenţa $NiCl_2$, la densităţi de curent de 0,1—0,3 A/cm². Zirconiul poate fi depus şi din soluţia de $ZrOCl_2.8H_2O$ în alcool etilic concomitent cu nichelul şi niobiul. Depunerea electrolitică a tantalului în condiţii similare nu a dat rezultate satisfăcătoare.

Godneva, M. M. J. neorg. him., 9 nr. 4, apr. 1964, p. 996—1 001.

Oxidarea alcoolului etilic pe electrozi de platină. S-a studiat oxidarea alcoolului etilic pe electrozi de platină în vederea stabilirii mecanismului de reacţie, determinîndu-se relaţia dintre proprietăţile de suprafaţă ale electrodului şi curbele de polarizare obţinute.

S-au efectuat măsurători de capacitate, de densitate de curent, s-au determinat variaţia densităţii de curent şi a tensiunii

în funcţie de timp şi s-au analizat produsele de reacţie. S-a stabilit că alcoolul etilic se adsoarbe pe electrozii de platină în soluţie $n H_2SO_4$ sub formă de CH_3CHOH la tensiuni cuprinse între +0,3 şi +1 V şi sub formă de CH_3CH_2O la tensiuni cuprinse între 0,9 şi 1,4 V. La tensiuni începînd cu 1,2 V pe platină se formează o peliculă oxidică adsorbită ireversibil, inactivă din punct de vedere catalitic şi care adsoarbe slab alcoolul etilic.

A fost elaborată şi se redă schema mecanismului reacţiei de oxidare.

Rightmire, R. A., Rowland, R. L., Boos, D. L. şi Beals, D. L. **J. Electrochem. Soc., 111, nr. 2, febr. 1964, part. I., p. 242—247.**

Influenţa unor impurităţi asupra proprietăţilor cărbunelui activat folosit ca material pentru electrodul de hidrogen.

Tomassi, W. şi Kurilowicz, J. **Przem. Chem., 43, nr. 4, apr. 1964, p. 190—193.**

Metode electrochimice de încercare a peliculelor de protecţie depuse pe metale.

Pompovski, T. şi Klenowicz, Z. **Przem. Chem. 43, nr. 3, mart. 1964, p. 122—126.**

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Comportarea reniului în timpul prăjirii oxidante a concentratelor de molibden. În timpul prăjirii oxidante a concentratelor de sulfură de molibden are loc şi oxidarea sulfurii de reniu, după reacţia:

$$2\,ReS_2 + 7{,}5\,O_2 \rightarrow Re_2O_7 + 4\,SO_2$$

În faza iniţială a prăjirii, o parte a sesquioxidului de reniu este antrenată de gazele de ardere, o altă parte reacţionează cu sulfurile metalelor din şarjă (MoS_2, FeS_2), formînd trioxid şi bioxid de reniu. Raportul dintre cantitatea de Re_2O_7 antrenat cu gazele de ardere şi cea care ia parte la reacţiile secundare depinde, în primul rînd, de adîncimea de pătrundere a reacţiei în stratul de material sau de rezistenţa la difuziune a Re_2O_7 către faza gazoasă; în al doilea rînd, de cantitatea de sulfuri rămase neoxidate şi, în al treilea rînd, de conţinutul de oxigen în faza gazoasă. Aceiaşi factori influenţează trecerea trioxidului de reniu în produsele de volatilizare.

Deev, V. I. şi Smirnov, V. I. Ţvet. Met. 31, nr. 3, mart. 1964, p. 63—66.

Producerea cuprului pur prin precipitare ca clorură cuproasă urmată de topire reducătoare. Se descrie un procedeu de obţinere a cuprului metalic, pornind de la soluţii ce conţin $CuCl_2$ şi ioni clor, cum sînt, de exemplu, soluţiile obţinute în urma prăjirii clorurante.

Procedeul propus cuprinde următoarele etape: iniţial se face reducerea cuprului bivalent la cupru monovalent, folosind ca agent reducător SO_2 gazos şi se separă clorura cuproasă precipitată, conform reacţiei:

$$2\,CuCl_2 + SO_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,CuCl + H_2SO_4 + 2\,HCl.$$

În a doua etapă se realizează o topire reducătoare a clorurii cuproase, în prezenţă de carbonat de calciu şi cărbune, obţinîndu-se, în final, cupru metalic, conform reacţiei:

$$2\,CuCl + CaCO_3 + 2\,C \rightarrow 2\,Cu + CaCl_2 + CO_2 + CO.$$

Se dau schema fluxului tehnologic şi date tehnice privind condiţiile de efectuare a procesului, precum şi unele utilaje folosite.

Schwartz, W. şi Michels, R. **Erzmetall, 17, nr. 3, mart. 1964, p. 117—124.**

Obţinerea aluminotermică a aliajelor de aluminiu — ceriu.

Poderghin, V. A. şi Samsonov, G. V. **Ţvet. Met. 37, nr. 3, mart. 1964, p. 59—62.**

Procedeul de prăjire magnetizantă Lurgi, o cale pentru obţinerea minereului de fier.

Meyer, K. **Erzmetall, 17, nr. 3, mart. 1964, p. 135—140.**

RADIOCHIMIE

Intermediari ionici în sticle organice γ-iradiate la —196°C. La iradierea la —196°C a sticlelor de 3-metilpentan conţinînd dizolvate alchene (ciclohexen, 2-metil-1-pentenă, ciclopentan), hidrocarburi aromatice (toluen, benzen, naftalină, bifenil), amine aromatice, se formează trei tipuri de centri de culoare. Primul tip se datoreşte electronilor solvataţi sau anionilor dizolvaţilor. Al doilea tip se datoreşte ionilor pozitivi ai dizolvaţilor, formaţi prin transfer de sarcină de la dizolvant. Al treilea tip se datoreşte radicalilor liberi.

Guarino, J. P. şi Hamill, W. H. **J. Amer. Chem. Soc., 86, nr. 5, mart. 1964, p. 777—781.**

Utilizarea surselor de raze X radioactive în analiza industrială prin absorbţie şi fluorescenţă. Utilizarea surselor de raze X radioactive permite în prezent punerea la punct a unor noi metode de analiză industrială rapide, bazate pe absorbţie şi fluorescenţă. S-au folosit următoarele tipuri de surse: 3H/Zr, ^{147}Pm/Al şi $^{90}Sr + {}^{90}Y$/U. Se descriu aparatura şi metodele de lucru folosite pentru determinarea prin absorbţie a sulfului din hidrocarburi (benzen, uleiuri, olefine), a plumbului în minereuri şi metodele folosite pentru determinarea prin fluorescenţă a cobaltului în hidrocarburi, a zincului şi a fierului în minereuri şi concentrate.

Florkowski, T. **Kernenergie, 7, nr. 3, mart. 1964, p. 172—176.**

Obţinerea electrolitică a surselor de ^{55}Fe. Obţinerea unor depuneri metalice subţiri de ^{55}Fe, care pot servi drept surse de ^{55}Fe, s-a realizat prin electroliza unei soluţii de $^{55}FeSO_4-(NH_4)_2SO_4$, tamponate cu acetat. Depuneri optime, cu o bună rezistenţă la coroziune, s-au obţinut lucrînd la o densitate de curent catodic de 30 mA/cm² şi la o tensiune de 14 V. Electroliza s-a efectuat într-un vas în formă de U, folosind drept catod o placă de cupru şi drept anod o placă de platină. Spaţiul catodic a fost despărţit de cel anodic printr-o diafragmă. Concentraţia fierului în electrolit era cuprinsă între 0,005 şi 0,036 moli/l, iar cea a sulfatului de amoniu, între 0,25 şi 0,5 moli/l, la un $pH \approx 3{,}7$.

Schäfer, H. şi Vermum, G. **Kernenergie, (R.D.G.), 7, nr. 2, febr. 1964, p. 111—113.**

Polarografia substanţelor radioactive. În cazul folosirii izotopilor radioactivi în polarografie, izotopii puşi în libertate la electrodul cu picătura de mercur pot fi determinaţi radiometric la un potenţial ales. Metoda a fost verificată folosind izotopii ^{204}Tl şi ^{106}Ru şi s-au studiat posibilităţile ei de aplicare. În picătura de mercur se pot determina de asemenea surse de radiaţii β cu energie de iradiere scăzută. Metoda nu se limitează numai la folosirea izotopilor elementelor care formează cu mercurul amalgame, ci este aplicabilă şi pentru cazurile cînd pe suprafaţa picăturii se formează o peliculă insolubilă.

Blazek, J. şi Wagnerova, D. M. **Collect. czechoslov. chem. Commun., nr. 4, 29 apr. 1964, p. 915—922,**

Clorurarea indusă de radiaţii a toluenului de către clorura stanică.

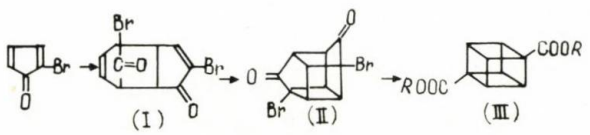
Galimba, F. B., Wilson, W. E. şi Samuel, A. H. **J. Phys. Chem., 68, nr. 3. mart. 1964, p. 647—651.**

Metode de scintilaţie pentru măsurarea radioactivităţii soluţiilor apoase ale substanţelor marcate cu ^{14}C.

Antrata, R. **Chem. Listy, 58, nr. 4, apr. 1964, p. 381—400.**

CHIMIE ORGANICĂ

Sistemul cubanului. S-a reuşit prima sinteză dirijată a sistemului cubanic. 2-bromciclopentadienona se dimerizează spontan la un dimer (I), care, iradiat în soluţie metanolică cu raze ultraviolete, suferă o închidere la un sistem cuşcă (II);



Compusul (II), refluxat în soluţie 50%, dă acidul dicarboxilic al cubanului (III) izolat ca atare sau ca ester dimetilic [randamentul total în (III) faţă de (I) este 30%, p.t. = 161—162°C]. Reacţia (II) → (III) poate fi echivalată cu o transpoziţie Favorski.

Eaton, P. şi Cole, T. W. **J. Amer. Chem. Soc., 86, nr. 5, mart. 1964, p. 962—964.**

Ordinul de stabilitate în chelaţi metalici. II. Complecşi de 5-(*p*-sulfofenilazo)-salicilat. În continuarea cercetărilor referitoare la legătura dintre ordinul de stabilitate a chelaţilor metalici şi structurile geometrice şi electronice ale moleculelor de ligand, precum şi caracterul legăturilor coordinative rezultate, autorii au folosit ca agent de chelatizare acidul 5-(*p*-sulfofenilazo)-salicilic. Ei au studiat interacţiunea acestui acid cu zinc (II), cupru (II), nichel (II), cobalt (II), mangan (II), magneziu (II), calciu (II) şi fier (III), în

mediu apos, la 25±0,1°C şi la o tărie ionică de 0,1 *M* şi au stabilit constantele de stabilitate pentru chelaţii de nichel, cobalt, mangan şi magneziu, în care raportul ligand: metal este de 1:1 şi 2: 1, pentru chelatul de calciu, cu raportul ligand: metal de 1:1, precum şi pentru chelatul de fier (III), cu acest raport 2:1. Ordinul de stabilitate la chelaţii metalelor bivalente este Ca (II) < Mg (II) < Mn (II) < Zn (II) < Co (II) < Ni (II) < Cu (II).

În comparaţie cu acidul sulfosalicilic, la acidul *p*-sulfofenilazo-salicilic se constată un efect respingător de electroni puţin mai pronunţat, care se datoreşte grupei *p*-sulfofenilazo. Efectul acestei grupe asupra ordinului de stabilitate al chelaţilor este însă comparabil cu efectul grupei sulfonice din acidul sulfosalicilic.

S-a constatat că acidul 5-(*p*-sulfofenilazo)-salicilic este un bun agent de chelatare şi pentru fier (III), deşi într-un domeniu de *p*H mai ridicat.

Murakami, Y. şi Tagaki, M. **Bul. chem. Soc. Japan, 37, nr. 2, febr. 1964.**

Reducerea cetonelor alifatice macromoleculare la hidrocarburi, în prezenţa catalizatorilor alumosilicici. Stearona ($C_{35}H_{70}O$) se ţine şase ore la 250°C şi presiunea atmosferică, în prezenţa silicaţilor de aluminiu naturali activaţi cu acid clorhidric. Se obţine cu 86,8% randament în ulei, din care se separă 11% *n*-pentatriacontan ($C_{35}H_{72}$), hidrocarbură corespunzătoare stearonei, identică ca proprietăţi şi spectru cu datele din literatura de specialitate. În cursul procesului se mai formează hidrocarburi alifatice şi aromatice. Ca rezultat al cercetării se arată posibilitatea reducerii cetonelor la hidrocarburile corespunzătoare, pe seama transferului intern de hidrogen, cu implicaţii asupra posibilităţii formării alcanilor solizi macromoleculari din produsele de transformare a lipidelor.

Hotînţeva, L. I., Bogomolov, A. I. şi Faizullina, E. M. **Dokl. Akad. Nauk SSSR. 155, nr. 5, apr. 1964, p. 1 152—1 154.**

Hidrogenarea în fază lichidă a aminelor din seria furanului pe catalizatori de ruteniu. În această lucrare se expun rezultatele obţinute la studiul reacţiei de hidrogenare catalitică a unor aminofurani, în prezenţa unor catalizatori de ruteniu de două tipuri (ruteniu depus pe cărbune şi bioxid de ruteniu), preparaţi după o metodă originală.

Experienţele au arătat că ambele forme de catalizator sînt foarte active, bioxidul de ruteniu prezentînd totuşi avantajul unor reacţii de hidrogenare mai rapide. Astfel, în cazul 1-(α-furil)-3-aminobutanului, hidrogenarea pe bioxid de ruteniu are loc în 90 min, pe cînd pe Ru/C aceasta durează 180 min.

Temperatura optimă de obţinere a tetrahidrofuranaminelor pe catalizatorii de ruteniu amintiţi este de 80—130°C.

O altă caracteristică importantă a acestor catalizatori de hidrogenare o constituie posibilitatea utilizării lor repetate fără o regenerare sau activare suplimentară.

Ponomarev, A. A. şi Cegolia, A. S. **J. obş. himii, 34, nr. 4, apr. 1964, p. 1 193—1 195.**

Alumină. Catalizator şi suport. XXI. Aromatizarea 2,4-dimetil-3-metil-^{14}C pentanului pe catalizator de alumină — oxid de crom. Contribuţie la mecanismul aromatizării. La aromatizarea 2,4-dimetil-3-metil-^{14}C pentanului pe catalizator de alumină impregnată cu acid cromic (13,8% Cr_2O_3, 89 m^2/g), la 531°C şi viteză spaţială 1,06, se obţin xileni. Conversia scade de la 12% (durată 16 min) la 3,5% (20 min), iar compoziţia xilenilor trece în acelaşi interval de la *o*-xilen 40,4%, *m*-xilen 33,0%, *p*-xilen 26,6% la *o*-xilen 51,6%, *m*-xilen 18,8%, *p*-xilen 29,6%. Distribuţia radioactivităţii în produsele de reacţie (*o*-xilen 91—96% în catena laterală, *m*-xilen 93,7—95% şi *p*-xilen 93—95,7% în nucleu) confirmă formarea unor intermediari ciclopropanici şi ciclobutanici la dehidroizomerizarea şi aromatizarea hidrocarburilor ramificate. Într-o mică măsură participă la reacţie şi cicluri C_7 şi C_8.

Goetschel, C. T. şi Pines, H. J. **Org. Chem., 29, nr. 2, febr. 1964, p. 399—402.**

Obţinerea compuşilor organozincici de tip R_2Zn în seriile aromatică, heterociclică şi alchilaromatică cu reactivi Grignard. Compuşii Grignard preparaţi prin acţiunea magneziului (0,25 atom-g) asupra unui derivat bromurat aromatic, heterociclic sau alchilaromatic (0,25 mol), în eter, reacţionează cu clorură de zinc (0,075 mol) în eter, pentru a da, cu randamente de 60—90%, compuşii organozincici, R_2Zn (R = fenil, tolil, bifenil, tienil, dibenzil), care se precipită ca dioxanaţi. La încălzire în vid, dioxanaţii se descompun, dînd R_2Zn puri, prafuri cristaline, albe, reacţionînd energic cu oxigenul.

În eter di-*n*-butilic se obţin, cu randament de 60%, compuşii dialchilzincici, R'_2Zn (R' = propil, *n*-butil, *i*-butil).

Şeverdina, N. I., Paleeva, I. E., Zaiţeva, N. A. şi Koceşkov, K. A. **Dokl. Akad. Nauk SSSR, 155, nr. 3, mart. 1964, p. 623—625.**

O nouă sinteză pentru alchili-aluminiu superiori. S-a pus la punct o nouă metodă pentru sinteza de alchili-aluminiu superiori, care constă în adiţia hidrurii de dietilaluminiu la alfaalchene superioare; rezultă alchili-aluminiu superiori şi trietilaluminiu. Echilibrul poate fi deplasat spre dreapta prin distilarea trietilaluminiului, astfel încît randamentul în achili-aluminiu creşte; produsul conţine circa 15—25% mol (mai puţin de 10% greutate) grupe etilaluminiu.

Din punct de vedere economic, metoda propusă este superioară metodei cu hidrura de diizobutilaluminiu, cu condiţia ca trietilaluminiul rezultat ca produs secundar să poată fi valorificat, iar grupele etilaluminiu să fie tolerate în produs.

Starks, C. M., Krehbiel, D. D., Atwood, M. T. şi Feighner, G. C. **Ing. Engng. Chem. Product Research and Development, 3, nr. 1, mart. 1964, p. 19—20.**

Hidrazina: hidrazine.

Cambi, L. **Chimica Industria, 46, nr. 3, mart. 1964, p. 277—283.**

Sinteza unor noi derivaţi ai acidului vinilbenzoic.

Adrova, N. A., Homenkova, K. K., Dubnova, A. M. **J. obş. himii, 34, nr. 5, mai 1964, p. 1 545—1 547.**

Compuşi organoaluminici. IV. Relaţii de schimb între trialchilaluminiu şi trifenilaluminiu.

Mole, T. şi Surtees, J. R. **Austral. J. Chem., 17, nr. 3, mart. 1964, p. 310—314.**

Sinteza derivaţilor din seria piridinei pe bază de paraaldehidă şi amoniac.

Farberov, M. I., Kutin, A. M., Ustavscikov, B. F. şi Şemiakina, N. K. **J. prikl. himii, 37, nr. 3, mart. 1964, p. 661—669.**

INDUSTRIE ORGANICĂ

Obţinerea butadienei prin dehidrogenarea oxidativă a butenei în pat fluidizat de catalizator. Fracţiunea butenică industrială (C_3H_6 1,7%, C_4H_{10} 2,0%, *n*-C_4H_8 89,4%, C_4H_6 3,5%, C_5 3,4% vol.) este supusă dehidrogenării oxidative în prezenţa aerului, pe pat fluidizat de catalizator, la 450—520°C. La viteza volumară a butadienei de 540 h^{-1}, în diluţie molară 4:1 cu vapori de apă, randamentul în butadienă creşte pînă la aproximativ 65% la ridicarea raportului O_2:C_4H_8 de la 0,5 la 0,75. Selectivitatea este de peste 90%. La scăderea vitezei volumare, la raportul C_4H_8:O_2:H_2O-1:0,75:4, randamentul creşte de la 55% (la 540 h^{-1}) la 70% (225 h^{-1}), selectivitatea fiind de 93%. Ridicarea temperaturii de la 450 la 520°C măreşte conversia (la viteză volumară 225 h^{-1}) de la 60 la 70%.

Tiuriaev, I. I., Ţailingold, A. L., Maştakov, V. V. şi Kolobihin, V. A. **Neftehimiia, 4, nr. 2. mart.-apr. 1964, p. 190—193.**

Oxidarea şi amonoliza catalitică a propilenei pe molibdaţi de bismut. Din azotat de bismut şi molibdat de amoniu se prepară molibdaţi de bismut, dintre care activitatea masivă o posedă $Bi_2O_3.3MoO_3$ (reţea monoclină, a = 7,85 Å, b = 11,7 Å, c = 12,25 Å, β = 116°20′) şi $Bi_2O_3.2MoO_3$ (reţea tetragonală, a = 11,8 Å, c = 5,40 Å). Ridicarea conţinutului în bismut reduce activitatea catalitică. Oxidarea (la 475°C şi timp de 0,8 s) unui amestec C_3H_6 9,5%, O_2 17,2%, H_2O 2,7%, N_2 69,6% dă un produs cu 1,19% acroleină, 0,51% CO_2 (selectivitate 87%). Oxidarea unui amestec C_3H_6 8,5%, NH_3 10,4%, O_2 15,4%, H_2O 2,60%, N_2 63,1% (la 480°C şi timp de 0,75 s) dă un produs cu 1,63% acrilonitril, 0,9% CO_2, 0,75% HCN (selectivitate 76%). Se indică energiile de activare şi logaritmii factorilor preexponenţiali pentru formarea produselor la oxidare şi la amonoliză oxidativă pe molibdaţi de bismut.

Kolcin, I. K., Bobkov, S. C. şi Margolis L. I. **Neftehimiia, 4, nr. 2, mart.-apr. 1964, p. 301—307.**

Alchilarea crezolilor cu butilene. Alchilarea crezolilor cu 2-butilenă şi izobutilenă în prezenţa $BF_3.H_3PO_4$ şi $BF_3.O(C_2H_5)_2$ decurge mai puţin energic

decît cu propilena. Primul catalizator dă în general randamente mai înalte. La 20°C, la raport molar crezol:alchenă: $BF_3.H_3PO_4$ 1:1:0,4 se obţin randamentele următoare în alchilcrezoli şi eteri crezolici; cu 2-butilenă, *o*-27,8%, *m*-32,9%, *p*-15,1%; cu izobutilenă, *o*-17,4%, *m*-23,9%, *p*-10,3% (faţă de crezoli). La 120°C, viteza de reacţie şi randamentele cresc sensibil, mai ales la modificarea raportului crezol: alchenă: $BF_3.H_3PO_4$ la 3:1:0,4. Se obţin următoarele randamente în alchilcrezoli: cu 2-butilenă, *o*-68,1%, *m*-67,2%, *p*-47,5%; cu izobutilenă *o*-59,7%, *m*-55,9%, *p*-40,4%.

Eteri apar doar la *p*-crezol (11,3%, respectiv 4,2%). La folosirea $BF_3.O(C_2H_3)_2$, randamentul în eteri este ridicat (pînă la 60%).

Harcenko, L. S. şi Zavgorodnîi, S. V. **Ukr. Him. J., nr. 3, mart. 1964, p. 261—264.**

Acizi ligninsulfonici monomeri. Din leşii sulfitice epuizate, provenite de la orice specie de lemn, se izolează şase acizi ligninsulfonici. Procedura constă în absorbţie cu răşini schimbătoare de ioni anionici, eluţie cu acid sulfuric şi separarea preparativă — după precipitarea $BaSO_4$ — prin cromatografie pe hîrtie. Compuşii izolaţi au (cu excepţia unuia) mase moleculare de circa 300. La oxidare se obţin aldehidă siringilică, drept singura aldehidă aromatică; nereacţionînd cu chinonmonoclorimida, substanţele nu posedă grupări hidroxilice legate de atomul de carbon benzilic. Se propun structurile (*Ar* = siringil) $Ar.CHSO_3Na.CH_2.CH_3$, $Ar.CHSO_3Na.CH{=}CH_2$, $Ar.CHSO_3Na.CHOH.CH_2OH$ (eritro şi treo), $Ar.CH_2CHSO_3Na.CH_2OH$ şi dimer.

Parrish, J. R. **Tetrahedron Letters, nr. 11, mart. 1964, p. 555—558.**

Sinteza pirazinelor. Ciclo-aminarea alcanolaminelor. În prezenţa catalizatorilor de hidrogenare-dehidrogenare, alcanolaminele pot reacţiona bimolecular, în fază lichidă sau în fază de vapori, pentru a forma piperazine şi pirazine. S-a studiat procesul continuu în fază lichidă şi în fază de vapori de conversie a izopropilaminei (1-amino-2-propanol) în 2,5-dimetilpirazină şi 2,5-dimetilpiperazină, folosind catalizator de nichel. S-a urmărit efectul temperaturii şi al presiunii asupra conversiei. S-a constatat că conversia în compuşi ciclici rămîne practic constantă (~ 70%). Proporţia de dimetilpirazină din amestecul de compuşi creşte cu creşterea temperaturii şi cu vîrsta catalizatorului: la temperaturi scăzute şi cînd catalizatorul este relativ proaspăt, predomină 2,5-dimetilpirazina, pe cînd la temperaturi ridicate şi cu un catalizator mai bătrîn, predomină 2,5-dimetilpiperazina.

De asemenea, s-au mai studiat diferiţi catalizatori comerciali în vederea conversiei izopropilaminei în 2,5-dimetilpirazină: cromit de cupru, cromit de zinc şi o serie de compuşi metalici cu acţiune catalitică. Dintre aceştia, rezultate bune se obţin cu cromit de cupru. Cu un proces bazat pe cromit de cupru drept catalizator se pot realiza conversii ale izopropanolaminei de 65% în 2,5-dimetilpirazină şi de 10% în 2,5-dimetilpiperazină.

Langdon, W. K., Levis, W. W. jr., Jackson, D. R., Cenker, M. şi Baxter, G. E. **Ind. Engng. Chem. Product Research and Development, 3, nr. 1, mart. 1964, p. 8—11.**

Piroliza rapidă a cărbunilor. În vederea studierii pirolizei rapide a cărbunilor, ei s-au supus unei încălziri foarte repezi (circa 1 000°C/s) atît într-un cuptor vertical în care jetul de cărbuni antrenat de un curent de azot este încălzit de pereţii cuptorului prin iradiere cît şi într-un cuptor cu bandă în care particulele de cărbune sînt introduse în ochiurile unei pînze metalice încălzite prin efectul Joule. În mod special s-au urmărit bilanţul de materiale al pirolizei şi pragul pirolizei, la şapte tipuri diferite de cărbuni. S-a constatat că randamentul cel mai mare în gudroane îl dă un cărbune gras, cu 86% C (randament în gudroane 27%). Raportul gudroane/gaz este mult mai mare decît în cazul pirolizei sub vid.

Loison, R. şi Chauvin, R. **Chim. et Ind. 91, nr. 3, mart. 1964, p. 269—275.**

Cu privire la alegerea schemelor de cocsificare a reziduurilor petroliere.

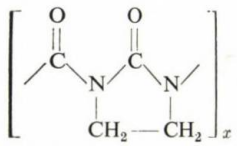
Frangulian, A. M. **Him. i tehnol. topliv i masel, 9, nr. 2. febr. 1964, p. 14—18.**

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

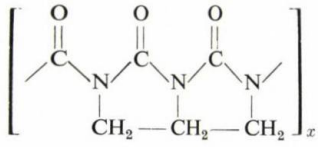
Nouă sinteză de peptide cu utilizarea acizilor amidincarboxilici semiciclici. I. Obţinerea acidului *N*(ε-aminocapril)-ε-aminocapronic şi a policaprolactamei. Date noi asupra mecanismului formării policaprolactamei în prezenţa apei, acizilor aminocarboxilici şi a sărurilor de amine. Acidul *N*-[1-azociclohepten-l-il-2] ε-aminocapronic hidrolizează rapid în apă la 100°C cu formare de acid *N*(ε-aminocapril)-ε-capronic, acid ε-aminocapronic şi ε-caprolactamă. La 256°C, în prezenţa apei (circa 0,6 mol/mol) se obţine în 2—5 ore policaprolactama filabilă, identică cu cea comercială. La formarea policaprolactamei din caprolactamă şi acizi aminocarboxilici sau amine se formează ca produse intermediare acizi semiciclici amidincarboxilici, respectiv amidine, hidrolizate ulterior de apă. În legătură cu acest fapt se propune un mecanism complet al formării policaprolactamei, explicînd şi reacţia de reamidare. Pe baza acestui mecanism se propune o nouă terminologie pentru reacţia de formare.

Körösi, J. **J. prakt. Chem. 23, nr. 3/4, mart. 1964, p. 206—224.**

Ciclopolimerizarea 1,2-diizocianaţilor alifatici. 1,2-diizocianaţii alifatici polimerizează la −30...−50°C, în dimetilformamidă, cu cianură de sodiu drept catalizator, pentru a da, cu randamente mari, ciclopolimeri liniari înalţi, cu structură de policetoetilenuree, avînd unităţi heterociclice cu cinci atomi. Din 1,2-etilendiizocianat, se obţine ciclopolimerul:



gliceriltriizocianatul polimerizează similar, dînd polimeri liniari cu cicluri sudate:



Masele moleculare sînt de ordinul a 40 000—50 000, cu temperaturi de topire 300—400°C, cu descompunere la monomer. Ciclopolimerii obţinuţi sînt solubili în dizolvanţi polari (acid sulfuric, nitrometan, dimetilsulfoxid etc.) 1,3-diizocianaţii dau — cu randamente mici — polimeri tridimensionali. Se descriu prepararea 1,2-etilen-, 1,2-propilen-, 1,2-ciclohexilendiizocianaţilor (de la esterii corespunzători, prin intermediul hidrazidelor şi azidelor) şi ciclopolimerizarea lor.

King, C. **J. Amer. Chem. Soc., 86, nr. 3, febr. 1964, p. 437—440.**

Polimerizarea *cis*- şi *trans*-piperilenei sub influenţa sistemelor catalitice coordinative. În prezenţa $(i\text{-}C_4H_9)_2AlCl-COCl_2.C_2H_5OH$, butadiena copolimerizează cu piperilena (65% izomer *trans*, 35% izomer *cis*), din variaţia temperaturii de vitrifiere cu raportul de componente rezultînd absenţa homopolimerizării. Viteza de cristalizare — urmărită dilatometric — scade pe măsura introducerii de piperilenă. Homopolimerizarea *cis*- sau *trans*-piperilenei (93—97%) nu depinde de concentraţia de izomer. La copolimerizarea amestecurilor echivalente de butadienă-piperilenă *cis*- sau *trans*-nu reacţionează decît *trans*-piperilena, cu o constantă de copolimerizare apropiată de cea a izoprenului şi dimetilbutadienei. Rezultate identice se obţin în prezenţă de $(i\text{-}C_4H_9)_3Al\text{-}TiCl_4$.

Bresler, L. S., Dolgoplosk, B. A. şi Kropaceva, E. N. **Dokl. Akad. Nauk SSSR, 155, nr. 5, apr. 1964, p. 1 101—1 103.**

Polimerizarea radicalică a monomerilor polari sub influenţa sistemului AlR_3 — peroxid de benzoil. Autorii au stabilit că sistemele catalitice pe bază de alchili de aluminiu şi peroxid de benzoil iniţiază polimerizarea monomerilor polari, şi anume a acetatului de vinil, metacrilatului de metil şi nitrilului acrilic.

În această lucrare sînt redate rezultatele obţinute cu amestecul catalitic AlR_3 — peroxid de benzoil, *R* fiind radicalul etil sau izobutil.

În cazul acetatului de vinil şi metacrilatului de metil, polimerizarea poate avea loc şi la −40°C, respectiv la −20°C.

Polimerizarea omogenă a nitrilului acrilic în dimetilformamidă are loc cu viteze relativ mari, abia la +20°C, viscozitatea intrinsecă a polimerului obținut fiind de 0,6—0,7.

Se discută mecanismul de polimerizare sub acțiunea acestui sistem catalitic, lămurit în parte prin folosirea cîtorva combinații organice ale aluminiului.

Milovskaia, E. B., Juravlieva, T. G., Dolgopolskaia P. I. și Veselova, L. I. Vîsokomol. soed., 6, nr. 3, mart. 1964, p. 412—416.

Sedimentarea sferelor de latex de polistiren monodispers în apă.

Woodward, D. H. J. Colloid Sci., 19, nr. 3, mart. 1964, p. 238—244.

Sinteza poliesterilor cu legături acetilenice în catenă.

Sladkov, L. H., Korșak, W. V., Kudriavțev, I. P. și Maxumov, A. E. Dokl. Akad. Nauk SSSR. 155, nr. 5, apr. 1964, p. 1 140—1 143.

MEDICAMENTE

Teste de sterilitate pentru produsele farmaceutice. După o scurtă prezentare a obiectivelor testului de sterilitate, autorii descriu metodele generale de efectuare a testelor de sterilitate, factorii care influențează testul (mediul, caracteristicile probei, inactivarea agenților antibacterieni, controlul pozitiv asupra conținutului de bacteriostatice, controlul negativ, temperatura de incubație, perioada de incubație, testul pentru mucegaiuri, testul pentru virusuri).

Se prezintă schema generală de execuție a unui test de sterilitate și modul de interpretare a rezultatelor după incubație.

Ca indicatori de sterilitate se enumeră: autoclavizarea, filtrarea, căldura uscată, iradierea, utilizarea oxidului de etilenă. Se indică tehnica de lucru pentru diverse preparate framaceutice.

Russel, A. D. și și Gilbert, R. J. Manuf. Chem., 35, nr. 2, febr. 1964, p. 42—46.

Sinteza catalitică a derivaților de antipirină. Prin reacția bază Schiff între 0,01 *M* cu antipirină 0,01 *M*, la 50—60°C, în prezență de 0,5 g clorhidrat de ester *p*-aminobenzoic se obțin arilaminoderivați ai 4-metilantipirinei. Astfel s-au preparat 4-(*p*-*R*-anilinofenil)- și 4-(*p*-*R*-anilino-*p*-bromfenil)-metilantipirine, în care *R*=carbometoxi, carboetoxi, carbopropoxi și carbobutoxi. Substanțele au acțiune fiziologică potențială.

Kozlov, N. S. și Nikolaev, A. D. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 154, nr. 6, febr. 1964, p. 1 382—1 384.

Alcaloizi din *Rauwolfia*. XLVIII. Demetilarea oxidativă și transpoziția unor derivați de ajmalină.

Bartlett, M. F., Lambert, B. F. și Taylor, W. I. J. Amer. Chem. Soc., 86, nr. 4, febr. 1964, p. 729—731.

COLORANȚI

Adsorbția coloranților dispersi în amestec. Se măsoară viteza de adsorbție individuală și în amestec binar a C.I. Roșu dispers 13, C.I. Galben dispers 3, C.I. Galben dispers 13 și C.I. Albastru dispers 26, pe acetat secundar de celuloză, triacetat de celuloză și nylon, în prezență de 0,005% Lissapol LS. În toate combinațiile realizate, pentru o aceeași componentă, vitezele sînt identice, indiferent dacă coloranții sînt aplicați individual sau în amestec. Amestecurile de coloranți studiate prezintă diagrame de topire normale, cu punct eutectic, indicînd lipsa de interacțiune; amestecurile de coloranți interacționînd nu prezintă eutectic.

Johnson, A., Peters, R. H., Ramadan, A. S. J. Soc. Dyers. Col. 80, nr. 3, mart. 1964, p. 129—134.

Fibre capron colorate. Vopsirea fibrelor poliamidice cu coloranți de dispersie și acizi, procedee utilizate în exclusivitate pînă nu de mult, prezintă o serie de dezavantaje, ca de exemplu rezistență scăzută la tratamente umede, în cazul coloranților de dispersie, și neuniformitatea vopsirii, în cazul coloranților acizi.

Utilizînd un procedeu de vopsire a fibrelor capron chiar în timpul procesului de polimerizare a ε-caprolactamei, în prezența unor amine colorate din seria antrachinonei, care îndeplinesc în același timp și rolul de stabilizatori, autorii au reușit să obțină o vopsire uniformă și intensă și o rezistență excelentă a vopsirii la intemperii, transpirație, spălare și solvenți organici. Reacționînd cu grupele carboxilice marginale ale polimerului, aceste substanțe reglează în același timp masa moleculară a acestuia.

Fibra capron vopsită prin acest procedeu are proprietăți fizico-mecanice și fizico-chimice la fel de bune ca și materialul nevopsit.

Printre coloranții folosiți cu rezultate bune în procedeul menționat sînt 1,5-diaminoantrachinona și α-aminoantrachinona introduși în proporții de 0,2 —1% față de polimer.

Bîkov, A. N., Ermolaeva, E. A., Kirillova, T. M. și Golubeva, A. N. Him. volokna, nr. 2, mart.—apr. 1964, p. 41—43.

Asocierea coloranților azoici și efectul zaharozei asupra asocierii în soluție apoasă.

Uedaira Hatsuho și Uedaira Hisashi. Kolloid. Z. u. Z. Polymere, 194, nr. 2, febr. 1964, p. 148—150.

Oxacarbocianinele cu grupe α-naftilice și α-tienilice în pozițiile 5,5′.

Alperovici, M. A. și Bogoliubskaia, L. T. J. obș. himii, 34, nr. 2, febr. 1964, p. 645—650.

COROZIUNE

Măsurători de control asupra conductelor protejate catodic. Măsurătoarea cea mai importantă privind protecția catodică a conductelor îngropate în sol este cea a potențialului conductă/pămînt. Pe baza unor studii teoretice și experimentale se arată că este posibil să se determine potențialele care asigură protecția catodică a conductei și reduc la minimum coroziunea.

Se expun diferite metode de efectuare a măsurătorilor, insistîndu-se în special asupra căilor sigure de determinare a valorii polarizării catodice. Se arată schemele de montaj pentru aparatele de măsură și control

Baeckmann, W. G. Werkstoffe u. Korrosion, 15, nr. 3, mart. 1964, p. 201—212.

Coroziunea unor oțeluri și a nichelului în topituri de cloruri de potasiu și de magneziu. Se expun rezultatele cercetărilor asupra coroziunii unei serii de oțeluri aliate cu nichel și crom, a oțelului carbon St-3 și a aliajului de nichel și molibden 79 NM — în topituri de cloruri de potasiu și de magneziu, la 800 și 850°C. În aceste experiențe s-au folosit KCl și $MgCl_2$ anhidre, timpul de contact la 800°C fiind de 1, 2, 5 și 10 ore, iar pentru 850°C, de două ore. S-a constatat că dintre toate combinațiile folosite cele mai rezistente din punct de vedere chimic la acțiunea acestor săruri sînt aliajul 79-NM și nichelul ca atare. Trebuie subliniat că acțiunea corosivă a clorurii de magneziu topite este mult mai puternică decît cea a clorurii de potasiu topite.

Stepanov, S. I. și Kacina, E. B. J. prikl. himii, 37, nr. 2, febr. 1964, p. 379—383.

Asupra rolului carbonului în pasivitatea secundară.

Epelboin, I. Bull. Soc. Chim. France, mart. 1964. p. 475—478.

Potențialul staționar și coroziunea metalelor în săruri topite.

Smirnov, M. V., Volodin, V. P. și Ozerianaia, I. N. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 155, nr. 2, mart. 1964, p. 418—421.

LACURI ȘI VOPSELE

Electroforeza — un procedeu de aplicare pentru vopsele, economic și de îmbunătățire a calității. Ca procedeu de aplicare a vopselelor, electroforeza constă în esență într-un proces de implîntare, cu o concomitentă aplicare a unui curent continuu. Se descrie procedeul automat de implîntare a obiectelor în baia care conține vopseaua, insistîndu-se asupra factorilor care influențează aderența filmului: tensiunea electrică aplicată, timpul de menținere a obiectelor în baie, temperatura acestei băi, concentrația băii în material folosit pentru formarea filmului și intensitatea curentului. Se atrage atenția asupra importanței omogenității materialului din baie în vederea obținerii unui film corespunzător, în care scop se folosesc dispozitivele de agitare, un sistem de pompe care menține omogenitatea materialului în privința concentrației, valorii *p*H-ului etc. Un criteriu esențial pentru aprecierea eficacității aplicării unei vopsele prin procedeul electroforetic este adîncimea de pătrundere. Se indică o metodă practică pentru măsurarea puterii de pătrundere. În continuare se arată pe scurt ce lianți și pigmenți sînt adecvați pentru a fi folosiți la prepararea vopselelor care să fie aplicate pe cale electroforetică, precum și fenomene fizice secundare care au loc, ca de exemplu electroosmoza. În final se prezintă posibilitățile de utilizare în practică a procedeului electroforetic de aplicare a vopselelor și avantajele multiple, tehnice și economice ale acestui procedeu.

Frangen, K. H. Farbe u. Lack, 70, nr. 4, apr. 1964. p. 271—279.

Lucrări originale din domeniul chimiei

apărute în diferite edituri în scopul pregătirii cadrelor pentru industria chimică și ridicării nivelului lor profesional

Chimie generală

M.I.P., Materii prime, (m), Editura tehnică, București, 1950, format 152,5×215 mm, 456 p.
M.M.I.Ch., Chimie și materii prime, (p), Editura tehnică, București, format 152,5×215 mm,
partea I, 1950, 428 p.
partea a II-a, 1951, 240 p.
M.M.I.Ch., Materii prime și noțiuni de chimie, (p), Editura tehnică, București, format 152,5×215 mm,
ediția I, 1950, 234 p.
ediția a II-a, 1951, 234 p.
M.E.E.I.E., Curs de chimie, (m), Editura tehnică, București, 1952, format 152,5×215 mm, 224 p.
C.I.S., Chimie generală, (m), Editura tehnică, București, 1952, format 152,5×215 mm, 382 p.
M.I.U., Chimie generală, (p), Editura tehnică, București, 1953, format 152,5×215 mm, 332 p.
C. Gh. Macarovici, E. Tarangul, V. Fărcășanu și E. Goina, Chimie generală, (m), Editura tehnică, București, 1957, format 152,5×215 mm, 308 p.
M. Ionescu și S. Cogălniceanu, Chimie generală (pentru biologie și agricultură), (s), Editura agrosilvică de stat, București, 1957, format 175×250 mm, 626 p.
E. Beral și M. Zapan, Chimie generală (anorganică și organică), (p), Editura tehnică, București, 1958, format 152,5×215 mm, 351 p.
A. Marinescu, C. Rabega și I. Rișavi, Chimie generală, (m), Editura didactică și pedagogică, București, 1962, format 175×250 mm, 812 p.
N. Bărbulescu, C. I. Bănățeanu și A. Popescu, Chimie pentru muncitori, (p), Editura tehnică, București, 1962, format 152,5×215 mm, 555 p.
C. Macarovici, Chimie generală (pentru facultățile nechimice), (s), Editura didactică și pedagogică, București, format 175×250 mm,
ediția a II-a 1961, 678 p.
ediția a III-a 1962, 680 p.
C. D. Nenițescu, chimie generală, ediția a II-a, (s), Editura tehnică, București, 1963, format 175×250 mm, 911 p.
I. Rișavi, N. Diaconescu și R. Marinescu, Chimie generală, (m), Editura didactică și pedagogică, București, 1963, format 152,5×215 mm, 340 p.
M. Gurcă, Chimie pentru siderurgiști, (p), Editura didactică și pedagogică, București, 1963, format 152,5×215 mm, 160 p.
***, Manualul laborantului chimist, (p), Editura didactică și pedagogică, București, format 152,5×215 mm, vol. I, 1963, 288 p.
Al. Steopoe, Curs de chimie generală (pentru facultățile de ingineri constructori), (s) Editura didactică și pedagogică, București, 1963, format 152,5×215 mm, 286 p.
F. Albert, N. Demian, C. Camboli, M. Tomescu, Îndrumar de laborator pentru chimia generală, (s), Editura didactică și pedagogică, București, 1963, format 215×305 mm, 100 p.
C. Macarovici, M. Macarovici, A. Doruțiu și I. Pîrvu, Caiet de lucrări practice de chimie, (s), Editura didactică și pedagogică, București, 1963, format 152,5×215 mm, 346 p.
D. Marchitan, Lucrări practice de chimie, (m), Editura didactică și pedagogică, București, 1964, format 152,5×215 mm.
D. Tănase și P. Podăreanu, Culegere de probleme de chimie pentru învățămîntul mediu, (m), Editura didactică și pedagogică, București, 1964, format 160×210 mm, 228 p.
A. Ianu, A. Cerbu, A. Dinescu și F. Barca, Calcule și probleme de practică chimică, (m), Editura tehnică, București, 1964, format 152,5×215 mm, 279 p.

Chimie anorganică

E. Beral și M. Zapan, Chimie anorganică, (p), Editura tehnică, București, 1954, format 175×250 mm, 324 p.
E. Beral și M. Zapan, Chimie anorganică, (m), Editura tehnică, București, 1955, format 175×250 mm, 560 p.
I. Haiduc, Introducere în chimia ciclurilor anorganice, (s), Editura Academiei R.P.R., București, 1960, format 175×250 mm, 337 p.
L. Popovici, Elemente de chimie anorganică, (m), Editura didactică și pedagogică, București, format 152,5×215 mm,
ediția I, 1961, 242 p.
ediția a II-a, 1963, 232 p.
R. Ripan și I. Ceteanu, Manual de lucrări practice de chimie anorganică, (s), Editura didactică și pedagogică, București, format 175×250 mm,
vol. I, 1961, 430 p.
E. Beral și M. Zapan, Chimie anorganică, Editura tehnică, (m), București, 1962, format 175×250 mm, 672 p.
L. Caton, Curs de chimie anorganică, (s), Editura didactică și pedagogică, București, format 175×250 mm,
vol. I, (Partea generală), 1962, 262 p.
vol. II, (Chimia descriptivă), 1963, 446 p.
A. Ianu, Chimie anorganică, (s), Editura didactică și pedagogică, București, format 175×250 mm,
vol. I× 1963, 536 p.
Gh. Bănățeanu, Curs de chimie anorganică, (s), Editura didactică și pedagogică, București, format 175×250 mm,
vol. I, 1963, 392 p.
I. Sóos, Chimie anorganică, în limba maghiară (Szervetlen kémia), (s), Editura didactică și pedagogică, București, 1963, format 175×250 mm, 442 p.

Chimie organică

E. Beral și M. Zapan, Chimie organică, (p), Editura tehnică, București, 1954, format 175×250 mm, 160 p.
C. D. Nenițescu, Tratat elementar de chimie organică, ediția a IV-a, (s), Editura tehnică, București, format 175×250 mm.
vol. I, 1956, 756 p.
vol. II, 1958, 1027 p.
I. Tănăsescu și M. Ionescu, Lucrări practice de chimie organică, (s), Editura tehnică, București, format 152,5×215 mm,
vol. I, 1957, 344 p.
vol. II, 1957, 248 p.
E. Beral și M. Zapan, Chimie organică, (m), Editura tehnică, București, format 175×250 mm,
ediția I, 1957, 456 p.
ediția a II-a, 1961, 452 p.
ediția a III-a, 1963, 450 p.
C. D. Nenițescu, Chimie organică, ediția a V-a, (s), Editura tehnică, București, format 175×250 mm,
vol. I, 1960, 838 p.
C. D. Nenițescu, I. P. Cantuniari și I. Dinulescu, Nomenclatura chimiei organice, (s), Editura Academiei R.P.R., București, 1960, format 152,5×215 mm, 93 p.
St. Secăreanu, Chimia organică medicală, (s), Editura didactică și pedagogică, București, 1964, format 175×250 mm, 226 p.

Chimie fizică

***, Calcule și probleme de chimie fizică, (s) Editura tehnică, București, format 152,5×215 mm,
vol. I, 1959, 466 p.
vol. II, 1962, 467 p.
M. Ispas și Gh. Vlănțoiu, Elemente de chimie fizică și chimie analitică, (m), Editura didactică și pedagogică, București, 1960, format 152,5×215 mm, 330 p.
Gh. Vlănțoiu, Fl. Daneș și M. Ispas, Elemente de chimie fizică și chimie analitică, (m), Editura didactică și pedagogică, București, 1962, format 152,5×215 mm, 366 p.
St. Popovici, Curs de chimie fizică, (s), Editura didactică și pedagogică, București, 1963, format 215×305 mm, 210 p.
E. Daneș și V. Mihăilescu, Chimie fizică, (m), Editura didactică și pedagogică, București, 1964, format 152,5×215 mm, 306 p.

Electrochimie

M. I. Ch., Electrochimie și electrotermie, (m), Editura tehnică, București, 1952, format 152,5×215 mm, 218 p.
N. Vasilescu-Karpen, Fenomene și teorii noi în electrochimie și chimie fizică, (s), Editura Academiei R.P.R., București, 1957, format 152,5×215 mm, 266 p.
I. Atanasiu și G. Facsko, Electrochmie. Principii teoretice, (s), Editura tehnică, București 1958, format 175×250 mm, 532 p.
A. Călușaru, Depunerea electrolitică a metalelor în formă de dispersii, (s), Editura Academiei R.P.R., București, 1962, format 175×250 mm, 319 p.
Gh. Haghimaș, C. Firoiu și O. Radovici, Coroziunea și protecția metalelor, (s), Editura tehnică, București, 1963, format 175×250 mm, 386 p.
I. A. Atanasiu, Manual de electrochimie generală, (s), Editura didactică și pedagogică, format 175×250 mm, 318 p.

Radiochimie

S. Ionescu, Elemente de radiochimie, (s), Editura tehnică, București, 1959, format 152,5×215 mm, 182 p.
C. Chiotan, Al. Bușilă și C. Fodor, Izotopii radioactivi și radiațiile nucleare în industria chimică, (m), Editura tehnică, București, 1962, format 152,5×215 mm, 205 p.
Gh. Marcu, Chimia elementelor radioactive, (s), Editura didactică și pedagogică, București, 1962, format 215×305 mm, 465 p.
S. Ionescu, Reacții chimice induse cu radiațiile ionizante, (s), Editura Academiei R.P.R., București, 1963, format 175×250 mm, 269 p.

Chimie analitică

M.M.I.Ch., Chimie analitică calitativă, (m), Editura tehnică, București, 1950, format 152,5×215 mm, 244 p.
M.M.I.Ch., Chimie analitică cantitativă, (m), Editura tehnică, București, 1950, format 152,5×215 mm, 214 p.
M.I.P., Manual de laborator, (m), Editura tehnică, București, 1951, format 152,5×215 mm, 356 p.
R. Ripan, E. Popper și C. Liteanu, Chimia analitică calitativă. Semimicroanaliza, (s), Editura tehnică, București, format 175×250 mm,
ediția I, 1954, 364 p.
ediția a II-a, 1957, 384 p.
Editura didactică și pedagogică, București,
ediția a III-a, 1961, 381 p.
ediția a IV-a, 1963, 428 p.
C. Gh. Macarovici, Manual de chimie analittică cantitativă. Gravimetria (s)× Editura tehnică București, 1956, format 152,5×215 mm,
ediția I, 1956, 292 p.
ediția a II-a, 1959, 312 p.
C. Liteanu, Manual de chimie analitică cantitativă. Volumetria, (s), Editura tehnică, Bucureși, 1956, format 152,5×215 mm,
ediția I, 1956, 500 p.
ediția a II-a, 1959, 606 p.
C. Perovici, Introducere în polarografie, (s), Editura tehnică, București, 1956, format 152,5×215 mm, 214 p.
M. Esayan și L. Esayan, Cromatografia gazelor, (s), Editura tehnică, București, 1957, format 152,5×215 mm, 158 p.
M. Solomon, Viscozimetrie și elemente de teorie a viscozității, (s), Editura tehnică, București, 1958, format 152,5×215 mm, 308 p.
Gh. Vlănțoiu și N. Diaconescu, Chimia analitică, analiza și controlul producției, (m), Editura didactică și pedagogică, București, 1960, format 152,5×215 mm, 514 p.
I. Bănățeanu, A. Călușaru și Z. Slabu, Metode fizico-chimice de analiză, (s), Editura tehnică, București, 1961, format 152,5×215 mm, 451 p.
T. Născuțiu, Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice, (s), Editura Academiei R.P.R., 1961, format 175×215 mm, 348 p.
V. Armeanu, El. Bucurenciu și Gh. Vlănțoiu, Chimia analitică, (m), vol. I. Editura didactică și pedagogică, București, 1962, format 152,5×215 mm, 408 p.
C. Armeanu și Gh. Vlănțoiu, Chimia analitică, (m), vol. II, Editura didactică și pedagogică, București, 1962, format 152,5×215 mm. 288 p.
F. Albert și A. Greff, Analiza chimică organică, (m), Editura tehnică, București, 1962, format 175×250 mm, 396 p.
E. Pincovscki și E. Tonca, (m), Îndrumătorul laborantului, Editura tehnică, 1962, format 152,5 ×215 mm, 356 p.
S. Petrașcu, E. Grou, A. Polizu, M. Baltag, G. Balif și M. Ilie, Analiza produselor fitofarmaceutice, (s), Editura Academiei R.P.R., București, 1962, format 175×250 mm, 541 p.
M. Mălin și M. Dumitrescu, Metode electrometrice de analiză în industrie, (m), Editura tehnică, București, 1963, format 152,5×215 mm, 194 p.
S. Savencu, A. Bordea, J. Linde și A. Luca, Chimia analitică calitativă, (s), Editura didactică și pedagogică, București, 1963, format 175×250 mm, 448 p.
L. Caton și I. St. Popescu, Chimia analitică și chimică apei (s), Editura didactică și pedagogică, București, 1963, format 215×305 mm, 292 p.
L. Kekedy, Chimia analitică cantitativă, în limba maghiară (Mennyiségi analitikai kémia), (s), Editura didactică și pedagogică, București, 1963, format 215×305 mm, 290 p.
***, Chimia analitică și controlul producției, (m), Editura didactică și pedagogică, București, 1963, format 152,5×215 mm, 618 p.

Tehnologie chimică generală

M. Lebensohn şi A. Weissberg, Tehnologie chimică generală, (m), Editura tehnică, Bucureşti, format 152,5×215 mm,
vol. I, 1956, 438 p.
vol. II, 1956, 420 p.
I. V. Nicolescu, V. Ababi şi G. Kulczàr, Tehnologie chimică generală, (s), Editura tehnică Bucureşti, format 175×250 mm,
vol. I, 1960, 472 p.
V. Uţă şi F. Sîntimbreanu, Chimia tehnologică generală, (p), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963, format 152,5×215 mm, 461 p.

Industrii chimice anorganice

***, Călăuza manipulatorului de clor lichid, (p), Editura tehnică, Bucureşti, 1950, format 120×165 mm, 84 p.
***, Călăuza muncitorului de la cuptorul mecanic pentru prăjirea piritelor, (p), Editura tehnică, Bucureşti, 1951, format 120×165 mm, 68 p.
***, Călăuza muncitorului din industria acidului sulfuric (p), Editura tehnică, Bucureşti, 1953, format 120×165 mm, 190 p.
***, Călăuza emailorului, (p), Editura tehnică, Bucureşti, 1953, format 120×165 mm, 230 p.
N. Ionescu, Fabricarea amoniacului, acidului azotic şi a îngrăşămintelor cu azot, (m), Editura tehnică, Bucureşti, 1953, format 152,5×215 mm, 362 p.
St. Lupan şi N. Petcov, Tehnologia produselor clorosodice, (m), Editura tehnică, Bucureşti, 1956, format 152,5×215 mm, 434 p.
***, Călăuza muncitorului din atelierele galvanice, (p), Editura tehnică, Bucureşti, 1956, format 120×165 mm, 164 p.
N. Petcov, V. Roman şi D. Bordeianu Electroliza clorurii de sodiu, Editura tehnică, (m), Bucureşti, 1959, format 152,5×215 mm, 242 p.
G. G. Robovici, Cărbunii activi, (s), Editura tehnică, Bucureşti, 1959, format 152,5×215 mm, 256 p.
***, Tehnologia clorului şi a derivaţilor, (p), Editura didactică şi pedagogică, 1959, format 152,5 ×215 mm, 260 p.
***, Tehnologia sodei şi a produselor sodice, (m), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1960, format 175×250 mm, 394 p.
C. Spoitu, Tehnologia acidului sulfuric, a sărurilor derivate şi a îngrăşămintelor fosfatice, (m), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1960, format 152,5×215 mm, 446 p.
A. Cioară, Chimia silicaţilor, (m), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, format 152,5×215 mm,
ediţia I, 1961, 214 p.
ediţia a II-a, 1964, 230 p.
C. Spoitu şi I. Has, Tehnologia acidului sulfuric (acid sulfuric, săruri derivate şi îngrăşăminte fosfatice), (m), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963, format 175×250 mm, 396 p.
N. Ionescu, Tehnologia amoniacului, a acidului azotic şi a îngrăşămintelor cu azot, (p), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1960, format 152,5×215 mm, 250 p.
E. Dumitrescu, Tehnologie chimică anorganică, (m), Editura tehnică, Bucureşti, 1961, format 152,5×215 mm, 352 p.
T. D. Ionescu, Schimbători de ioni, (s), Editura tehnică, Bucureşti, 1961, format 175×250 mm, 292 p.
M. Marinescu şi St. Mohai, Tehnologia chimică anorganică, (m), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962, format 152,5×215 mm, 324 p.
U. Corina, Tehnologia amoniacului, (s), Editura tehnică, Bucureşti, 1962, format 152,5×215 mm, 318 p.
E. Morar u, Tehnologia sticlei, (m), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, format 152,5×215 mm,
ediţia I, 1962, 462 p.
ediţia a II-a, 1963, 462 p.
I. Moldovan şi N. Popovici, Tehnologia îngrăşămintelor minerale, vol. I, (s), Editura tehnică, Bucureşti, 1962, format 175×250 mm, 367 p.
I. Moldovan şi Gh. Chivu, Tehnologia îngrăşămintelor minerale, (s), vol. II, Editura tehnică, Bucureşti, 1964, format 175×250 mm, 367 p.
G. Ismail, Materii prime pentru sticlă, (p), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963, format 152,5×215 mm, 146 p.
L. Slam şi I. Fara, Tehnologia clorului, sodei şi derivaţilor, (p), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963, format 152,5×215 mm, 412 p.
N. Ionescu, Tehnologia azotului, (p) Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1964, format 152,5×215 mm, 260 p.
I. Filip ş. a. Tehnologia fabricării aluminei şi aluminiului, (m), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1964, format 152,5×215 mm, 444 p.

Industrii chimice organice

***, Manual pentru distilarea lemnului, (p), Editura tehnică, Bucureşti, 1950, format 152,5×215 mm 64 p.
***, Călăuza muncitorului la maşinile din industria de lacuri şi vopsele, (p), Editura tehnică, Bucureşti 1952, format 152,5×215 mm, 88 p.
Al. Iosif, Fabricarea produşilor intermediari şi a coloranţilor, (m), Editura tehnică, Bucureşti, 1953, format 152,5×215 mm, 248 p.
Colectiv V. Vîntu, Elemente de tehnologie chimică organică, (m), Editura tehnică, Bucureşti, 1954, format 175×250 mm, 518 p.
E. Arion şi colectiv, Tehnologia medicamentelor, (s), Editura tehnică, Bucureşti, 1954, format 175×250 mm, 610 p.
E. Ciorănescu, Medicamente de sinteză, (s), Editura tehnică, Bucureşti, 1957, format 175×250 mm, 694 p.
St. Anastasiu şi E. Jelescu, Detergenţi şi alţi agenţi activi de suprafaţă, (s), Editura tehnică, Bucureşti, 1959, format 175×250 mm, 364 p.
J. Reichel, Tehnologia coloranţilor antrachinonici, (s), Editura Academiei R.P.R., Bucureşti, 1961, format 175×250 mm, 439 p.
N. Murgu, I. Niţelea, F. Bucur şi S. Petrescu, Tehnologia medicamentelor, (m), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1961, format 152,5×215 mm, 410 p.
M. Grindea, Tehnologia chimică textilă, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1961, format 175×250 mm, 654 p.
I. Halmaghi şi A. Zaharescu, Tehnologia chimică organică, (m), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962, format 152,5×215 mm, 318 p.
I. Drimuş, A. Spiliadis şi R. Stoica, Procese fundamentale în industria organică de sinteză, (s), Editura tehnică, Bucureşti, format 175×250 mm, vol. I, 1962, 360 p.
S. Partenie, B. Hlevca şi H. Kehaian, Tehnologia coloranţilor şi a intermediarilor, (p), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1964, format 152,5×215 mm, 260 p.

Petrochimie

N. C. Debie, Chimia petrolului, (s), Editura tehnică, Bucureşti, format 152,5×215 mm,
vol. I, 1951, 270 p.
vol. II, 1951, 272 p.
N. C. Debie, Tehnologia ţiţeiului şi a gazelor, Editura tehnică, (m), Bucureşti,
vol. I, 1951, format 152,5×215 mm, 224 p.
vol. II, 1954, format 175×250 mm, 534 p.
Gh. Surdulescu şi M. Rişcă, Introducere în tehnologia produselor petrochimice, (m), Editura tehnică, Bucureşti, 1958, format 175×250 mm, 418 p.
G. A. Rădulescu, Proprietăţile ţiţeiurilor româneşti, (s), Editura Academiei R.P.R., Bucureşti, 1961, format 175×250 mm, 356 p.
N. C. Debie, Tehnologie petrochimică, (m) Editura tehnică, Bucureşti, 1961, format 170 ×250 mm, 488 p.
C. Creangă, Curs de chimia ţiţeiului, (s), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962, format 175×250 mm, 318 p.
S. Raşeev şi C. Ionescu, Reformarea catalitică, (s). Editura tehnică, Bucureşti, 1962, format 152,5×215 mm, 210 p.
D. Goidea şi M. Moldovan, Petrochimia (m), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963, format 175×250 mm, 470 p.

Compuşi macromoleculari

I. Gavăt şi D. Costescu, Produşi macromoleculari, (s), Editura tehnică, Bucureşti, 1954, format 152,5×215 mm, 440 p.
Al. Lupu, Contribuţii în domeniul compuşilor macromoleculari folosiţi în industria fibrelor chimice, (s), Editura Academiei R.P.R., Bucureşti, 1956, format 175×250 mm, 95 p.
O. F. Solomon, Despre teoria proceselor de polimerizare şi polimerizarea acetilenei, (s), Editura Academiei R.P.R., 1957, format 152,5×215 mm, 233 p.
M.I.P.Ch., Fibre sintetice, (s), Editura tehnică Bucureşti, 1960, format 175×250 mm, 500 p.
Sub redacţia R. Mihail şi N. Goldenberg, Prelucrarea materialelor plastice, (m), Editura tehnică, Bucureşti, format 152,5×215 mm,
ediţia I, 1960, 460 p.
ediţia a II-a, 1963, 458 p.
I. Butaciu şi colectiv, Sinteza cauciucului, (m), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1961, format 152,5×215 mm, 252 p.
I. Pria, V. Ababi, Z. Hriţcu, Prelucrarea cauciucului, (m), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1961, format 152,5×215 mm, 460 p.
Gh. Vlănţoiu şi I. Braunştein, Tehnologia cauciucului şi a maselor plastice, (m), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962, format 175×250 mm, 432 p.
M. Lucaci şi Gr. Gavrilescu, Materiale plastice romîneşti, (m), Editura tehnică, Bucureşti, 1962, format 152,5×215 mm, 243 p.
C. Ghircoiaşu, Tehnologia articolelor tehnice din cauciuc, (m), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963, format 152,5×215 mm, 408 p.
***, Tehnologia produselor macromoleculare, (m), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963, format 152,5×215 mm, 486 p.
P. Gutium, S. Haneş şi S. Matache, Tehnologia fibrelor chimice, (p), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963, format 152,5×215 mm, 346 p.

Agrochimie

D. Davidescu, Agrochimie, (s), Editura agrosilvică, Bucureşti, format 175×250 mm,
ediţia I, 1962, 895 p.
ediţia a II-a, 1963, 888 p.

Procese şi aparate în tehnologia chimică

M.I.Ch., Aparate şi instalaţii în industria chimică, (m), Editura tehnică, Bucureşti, 1952, format 175×250 mm, 640 p.
S. Manolescu, Presiunea — aparate şi tehnica măsurării, (m), Editura tehnică, Bucureşti, 1957, format 152,5×215 mm, 92 p.
M. Solomon, Viscozimetrie şi elemente de teorie a viscozităţii, Editura tehnică, Bucureşti, 1958, format 152,5×215 mm, 308 p.
M.I.P.Ch., Procese şi aparate în industria chimică, (s), Editura tehnică, Bucureşti, 1959, format 175×250 mm, 1 092 p.
I. Grigoriu şi L. Badea, Controlul şi reglarea automată în tehnologiile chimice, (s), Editura tehnică, Bucureşti, 1959, format 175×250 mm, 324 p.
L. Esayan şi M. Esayan, Fluidizarea, (s), Editura tehnică, Bucureşti, 1959, format 152,5×215 mm, 354 p.
Em. Bratu, Operaţii şi utilaje în industria chimică, (s), Editura tehnică, Bucureşti, format 175×250 mm,
vol. I, 1960, 630 p.
vol. II, 1961, 543 p.
M. Renert, Calculul şi construcţia utilajului chimic, (s), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, format 175×250 mm,
vol. II, 1961, 192 p.
vol. III, 1962, 398 p.
***, Aparate şi instalaţii în industria chimică, (m), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962, format 175×250 mm, 682 p.
D. Becherescu, Cuptoare în industria silicaţilor, (s), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962, format 215×305 mm, 412 p.
R. Mihail şi C. Cîrlogan, Reactoare în industria chimică, (s), Editura tehnică, Bucureşti, 1963, format 175×250 mm, 414 p.
A. Bălăcescu, Măsurarea şi reglarea automată în industria petrolieră şi chimică, (m), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, format 250×175 vol. I, 1963, 476 p.
V. Robu, Distilare — fracţionare, (s), Editura tehnică, Bucureşti, 1963, format 175×250 mm, 518 p.
L. Popovici, Manualul mecanicului pentru utilaj în uzinele cocsochimice, (p), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963, format 152,5×215 mm, 340 p.
E. Tottolo, Pompe şi compresoare, (p), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963, format 175×250 mm, 303 p.
S. Soare, I. Precup şi C. Taran, Extracţia lichid-lichid, (s), Editura tehnică, Bucureşti, 1964, format 152,5×215 mm, 354 p.
St. Munteanu, Aparate de măsurat şi control din industria petrolieră şi chimică, (p), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1964, format 152,5×215 mm, 146 p.

Apă, lubrifianţi şi combustibili

L. Stanisavlievici, Controlul apei şi al reactivilor de epurare pentru exploatările industriale, (m), Editura tehnică, Bucureşti, 1950, format 152,5×215 mm, 130 p.
Colectiv S. Ghips, Tehnologia unsorilor, (m), Editura tehnică, Bucureşti, 1950, format 152,5×215 mm, 432 p.
I. Barbu, Combustibilii şi arderea lor, (p), Editura tehnică, Bucureşti, format 152,5×215 mm,
ediţia I, 1952, 80 p.
ediţia a II-a, 1954, 94 p.
M. Ailincăi, Mangalul de boeşă, (m), Editura tehnică, Bucureşti, 1953, format 152,5×215 mm, 80 p.

* * *, Utilizarea şi regenerarea lubrifianţilor, (m), Editura tehnică, Bucureşti, 1954, format 152,5×215 mm, 182 p.

I. Barbu, Cocs, gudroane, gaze şi alte produse din cărbuni, (p), Editura tehnică, Bucureşti, 1955, format 152,5×215 mm, 104 p.

L. Stanisavlievici, Tratarea apelor industriale şi reziduale, (s), Editura tehnică, Bucureşti, 1957, format 152,5×215 mm, 352 p.

G. A. Rădulescu, Tehnologia uleiurilor minerale, (s), Editura tehnică, Bucureşti, 1958, format 175×250 mm, 396 p.

S. Feyer şi I. Precup, Aditivi pentru uleiuri minerale, (s), Editura tehnică, Bucureşti, 1963, format 152,5×215 mm, 239 p.

Îndrumătoare şi manuale inginereşti

Colectiv AGIR, Manualul chimistului, (s), Editura AGIR, Bucureşti, format 125×185 mm, coordonator principal C. Lakner,
vol. I, 1948, 1164 p.
vol. II, 1948, 1283 p.

Colectiv Editura tehnică, Manualul inginerului chimist, (s), Editura tehnică, Bucureşti, format 152,5×215 mm,
Partea I: Tabele fizico-chimice şi tehnice
Coordonator principal: C. D. Nenițescu
vol. I, 1951, 1056 p.
vol. II, 1952, 1104 p.
Partea a II-a: Procese şi aparate din tehnologia chimică
Coordonator principal: Em. Bratu
vol. III, 1953, 896 p.
vol. IV, 1954, 700 p.
Partea a III-a: Combustia, combustibilii şi chimizarea lor
Coordonator principal: E. Beral
vol. V, 1957, 765 p.
vol. VI, 1958, 492 p.

* * * Agenda tehnicianului chimist, (m), Editura tehnică,Bucureşti, 1954, 102×142 mm, 152 p.

M. Löbel şi A. Juvara, Îndrumătorul chimistului, (m), Editura tehnică, Bucureşti, 1956, format 130×200 mm, 484 p.

M. Löbel, Îndreptarul tehnicianului chimist, (m), Editura tehnică, Bucureşti, 1960, format 130×200 mm, 548 p.

S. Raşeev şi S. Istrati, Constantele fizice principale ale hidrocarburilor şi ale unor compuşi organici, (s), Editura tehnică, Bucureşti, 1964, format 250×175 mm, 1120 p.

Protecţia muncii în industria chimică

I. Drimuş, Tehnica securităţii muncii în laboratoarele de chimie, (m), Editura tehnică, Bucureşti, 1954, format 120×165 mm, 128 p.

J. Camil, S. Coniver şi M. Gheorghiu, Tehnica securităţii şi protecţia muncii în industria chimică, (m), Editura tehnică, Bucureşti, 1956, format 152,5×215 mm, 428 p.

R. Hauer şi C. Staneiu, Protecţia muncii în industria petrolieră şi chimică, (m), Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962, format 120×165 mm, 185 p.

Diverse

P. Ioan, Organizarea şi planificarea producţiei în întreprinderile din industria chimică, Editura didactică şi pedagogică, (m), Bucureşti, 1963, format 120×165 mm, 130 p.

I. Vasilescu, Enzimele, Editura Academiei R.P.R., 1961, format 175×250 mm, 428 p.

Cărţi noi intrate în Biblioteca Centrului de documentare al industriei petrolului şi chimiei

Kuzneţov, B. G.	Fizika i loghika Fizica şi logica	Moskva, Izdatelstvo «Znanie», 1964, 30 p.
Leapunov, B. V.	Rekordî tehniki Recordul tehnicii	Moskva, Izdatelstvo «Znanie», 1964, 39 p.
* * *	Razdelenie i analiz uglevodorodnîh gazov. Sbornik statei Separarea şi analiza hidrocarburilor gazoase. Culegere de articole	Moskva, Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, 1963, 231 p.
Kelman, F. N. ş.a.	Metodî analiza pri kontrole proizvodstva sernoi kislotî i fosfornîh udobrenii Metodele de analiză la controlul fabricării acidului sulfuric şi al îngrăşămintelor cu fosfor	Moskva, Goshimizdat, 1963, 351 p.
Nekrasov, B. V.	Ucebnik obşcei himii. Izdanie vtoroe Manual de chimie generală. Ediţia a II-a	Moskva, Goshimizdat, 1963, 495 p.
Frolov, G. M.	Uksusnaia kislota eio proizvodstvo i rektifikaţia Acidul acetic, fabricarea şi rectificarea lui	Moskva, Goslesbumizdat 1963, 209 p.
Krujalov, B. D. şi Golovanenko, B. I.	Sovmestnoe polucenie fenola i aţetona Obţinerea concomitentă a fenolului şi a acetonei	Moskva, Goshimizdat, 1963, 199 p.
Kulba, F. I. şi Mironov, V. E.	Himiia tallia (Kompleksnîe soedinenia) Chimia taliului (Combinaţii complexe)	Leningrad, Goshimizdat, 1963, 206 p.
* * *	Uspehi neorganiceskoi i elemento organiceskoi himii Materialî XVII mejdunarodnogo kongresa po teoreticeskoi i prikladnoi himii, sostoiavsegosea v Miunhene 30 avgusta — 6 senteabrea 1959 g Traducere din limba engleză, germană şi franceză. Realizările chimiei anorganice şi elemento-organice. Materialele celui de-al XVII-lea Congres internaţional de chimie teoretică şi aplicată, care a avut loc la München, 30 august — 6 septembrie 1959.	Moskva, Izdatelstvo Inostrannoi Literaturî, 1963, 384 p.
Seka, I. L. ş. a.	Galii Galiu	Kiev, Gosudarstvennoe izdatelstvo tehniceskoi literaturî, U.S.S.R.1963, 296 p.
Riter, Fr.	Korrosionstabellen metallischer Werkstoffe	Springer Verlag, Wien, 1958.
Ritter, Fr.	Korrosionstabellen nichtmetallischer Werkstoffe	Springer Verlag, Wien, 1958.
Wittenberger, W.	Maschinen und Apparate im Chemiebetrieb. Chemische Betriebstechnik	Springer Verlag, Wien, 1962.
Othmer, Kirk	Encyclopedia of Chemical Technology, vol. I	John Willey, London, 1963.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 14.72.10/176, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 5. Index 43 404. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560 11 759/1962.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «Arta grafică», Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS KÖZPONTI 1883 BOKLI

ABONAȚI-VĂ LA REVISTELE:

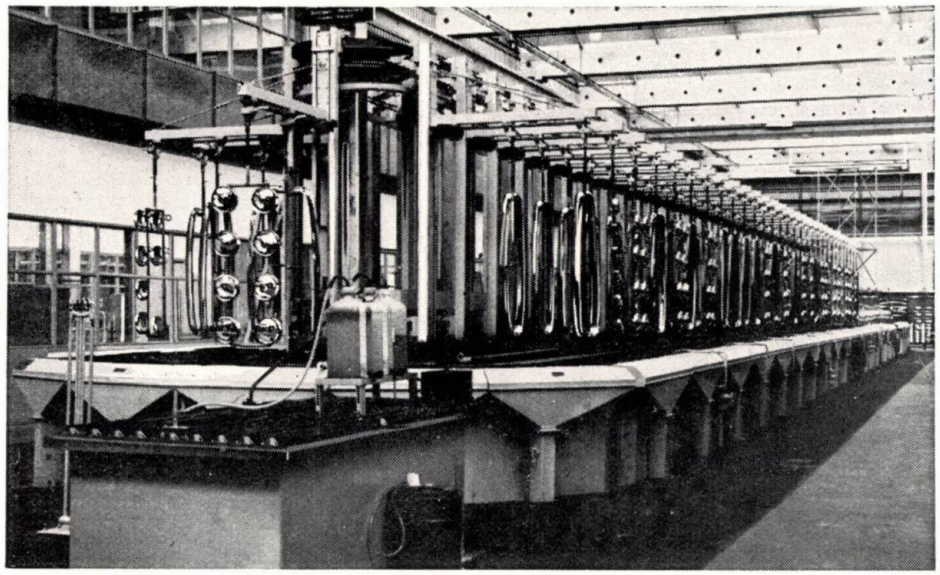
REVISTA DE CHIMIE
PETROL ȘI GAZE
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

EDITATE DE MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI — CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI — ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei, București, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 14.72.10/176, în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie B.R.P.R.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU MUNCITORI, TEHNICIENI ȘI INGINERI ESTE DE LEI 30.
COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUȚII ESTE:

REVISTA DE CHIMIE	LEI 160 apariție lunară
PETROL ȘI GAZE	LEI 100 apariție lunară
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE	LEI 100 apariție lunară
MATERIALE PLASTICE	LEI 150 apariție trimestrială



GALVANOTEHNICĂ MODERNĂ

BLASBERG livrează:

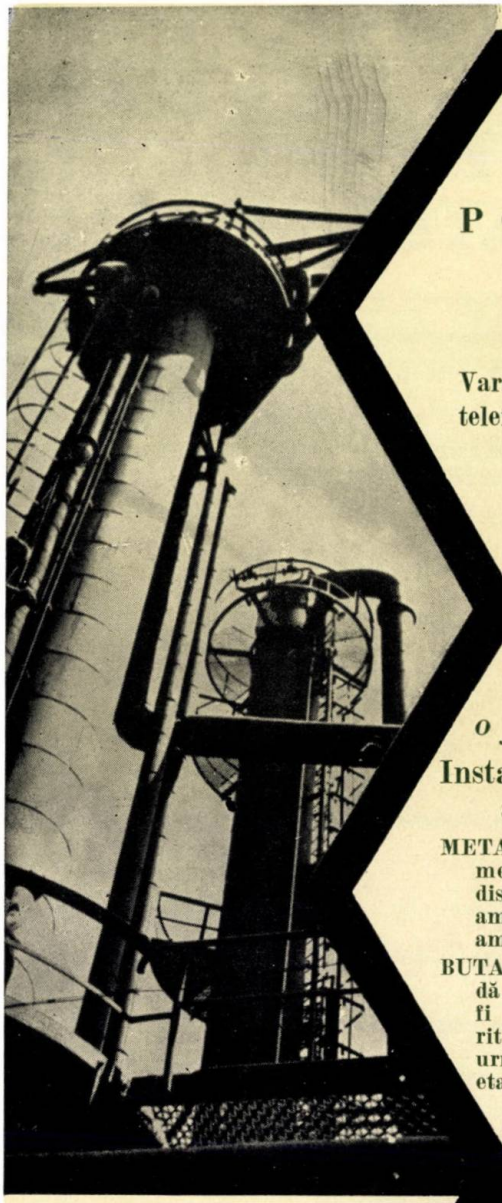
Produse cu destinație specială

Instalații de mare capacitate și unități de automatizare pentru toate procedeele de înnobilare a suprafeței.
Instalații speciale pentru neutralizarea apelor reziduale.
Chimicale și preparate de mare eficacitate pentru orice tip de tratament superficial al metalelor pe cale galvanică și chimică.
Instalații de automatizare complexă cu program.
Băi de nichelare strălucitoare de mare productivitate pentru densități de curent de pînă la 16 A/dm².
Băi de cromare dură.
Băi de cromare cu autoreglare.
Protectoare de crom pentru evitarea degajării de vapori toxici din băi.
Băi de metale nobile.
Băi de cuprare strălucitoare, acide și alcaline.
Băi de zincare și cadmiere strălucitoare.
Băi de cositorire strălucitoare.
Eloxal strălucitor.
Paste lichide de abraziune și polisare.
Baie de zincare „Helios" ZF—TR
Baie de zincare „Helios" ZF
Baie de cositorire strălucitoare „Stannastar".

CONSULTAȚII TEHNICE GRATUITE

BLASBERG

Friedr. Blasberg, Solingen
G. m. b. H. & Co. KG
Spezialfabrik für Galvanotechnik
Telefon (02122) 78061 · 565 Solingen-Merscheid · FS 08514835
REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ



POLIMEX

SOCIETATE POLONEZĂ
DE EXPORT ŞI IMPORT
DE MAŞINI SRL

Varşovia Czakiego 7/9
telefon 26 94 91 telex 81271, 81274

oferă

Instalaţii pentru fabricarea alcoolurilor sintetice

METANOL — din gaz de apă sau din metan;
dispozitivele pentru prepararea amestecului gazos sînt livrate pentru ambele cazuri.

BUTANOL şi OCTANOL — din aldehidă acetică. Cele două produse pot fi fabricate în două instalaţii diferite sau în una singură, după care urmează dispozitive speciale pentru etapa finală de sinteză.

Instalaţie pentru fabricarea butanolului prin procedeul de fermentaţie

Ca materie primă se foloseşte melasa de sfeclă.
Făina de orz sau de porumb poate folosi ca materie auxiliară.
Butanolul obţinut prin procedeul de fermentaţie este de calitate mult superioară butanolului de sinteză.

POLIMEX

Pentru informaţii adresaţi-vă

Ambasadei Republicii Populare Polone
Consilier comercial
Bd. Aviatorilor 24
Bucureşti

FABRICA DE CERNELURI

AURORA

BUCUREŞTI

PRODUCE:

ARTICOLE DE BIROU

Calitate superioară
Sortiment complet

Cerneluri de scris — pentru stilou şi documente
Hîrtie copiativă
Panglici pentru maşini de scris
Matriţe de reprodus
Pastă albă de lipit
Ceară roşie pentru sigiliu
Gumă de lipit lichidă
Tuşiere şi tuşuri pentru stampile
Tuşuri pentru desen

ŞOSEAUA VIILOR Nr. 85—87 • TELEFON 23.88.20

COMPRIMAREA GAZELOR FĂRĂ LUBRIFIANT

INDUSTRII CHIMICE

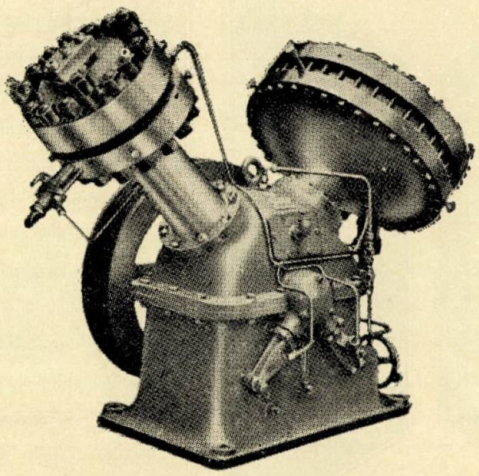
COMPRESOARE CU MEMBRANĂ

pentru toate gazele perfect pure, presiuni pînă la **2 000 kg/cm²**.

Modele în oţel inoxidabil, monel, titan, etc., pentru **gaze corosive** cu cap independent pentru gaze **periculoase sau radioactive**

COMPRESOARE
şi
POMPE DE CIRCULAŢIE

cu membrană pentru orice gaz la toate presiunile



ENERGIE NUCLEARĂ

POMPE CU MEMBRANĂ

pentru orice lichide, toate presiunile,
cu debit fix sau reglabil în mers,
cu cap independent pentru lichide **periculoase sau radioactive.**

POMPE DOZATOARE

cu membrană la toate presiunile

PULSOMETRE CU MEMBRANĂ

amplitudine şi frecvenţă reglabile.

CORBLIN

78—80 Boulevard Saint Marcel
Paris (5°), telefon 707—35—19
FRANCE
Telex 25905 Corblin Paris

de la întocmirea studiului de proiectare
la punerea în exploatare a tuturor
instalatiilor pentru unităţi separate
sau ansamble complete de uzine

PENTRU FABRICAREA AMONIACULUI ŞI A INGRĂŞĂMINTELOR AZOTOASE

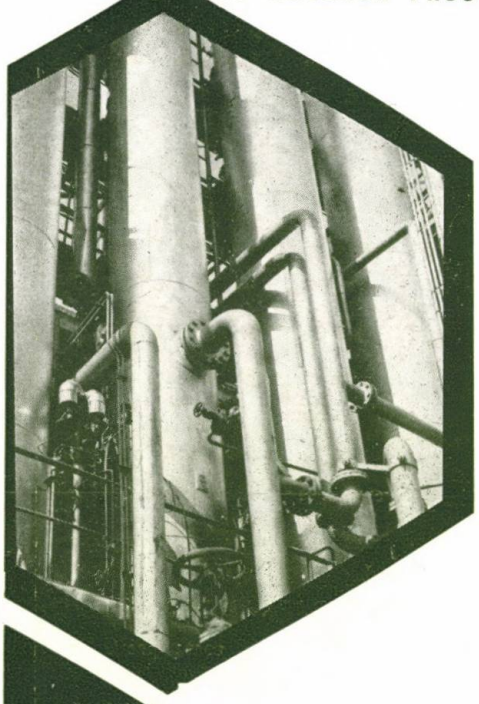
LA GRANDE PAROISSE
pune la dispoziţia dumneavoastră

PROCEDEELE SALE MODERNE

pentru
prepararea gazelor de sinteză
sinteza amoniacului
fabricarea acidului nitric

EXPERIENŢA SA

DE REALIZATOR ŞI UTILIZATOR
AL ACESTOR PROCEDEE

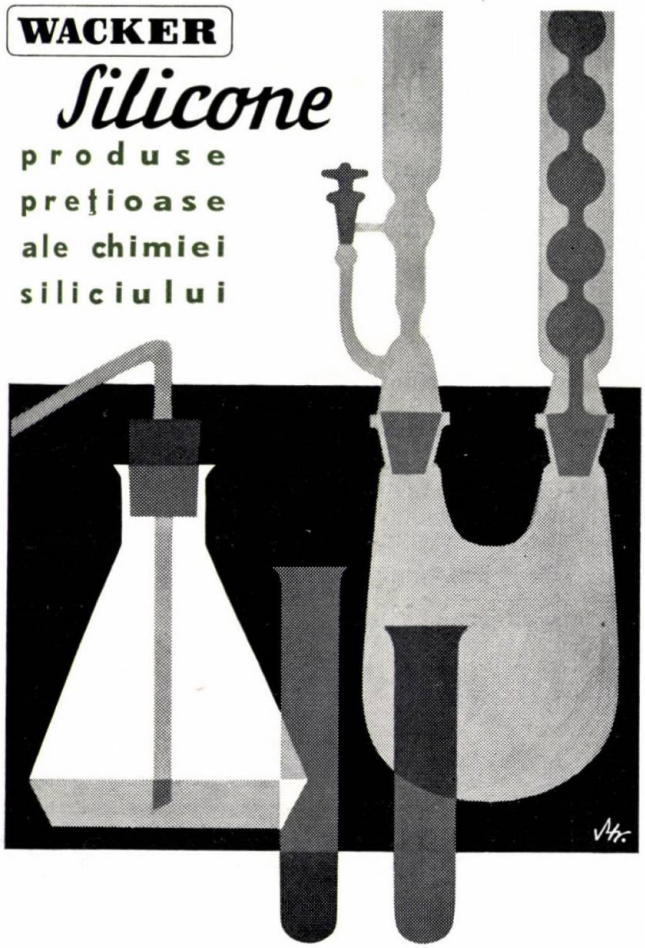


société chimique de
LA GRANDE PAROISSE
AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES
8, RUE COGNACQ-JAY, PARIS 7e, INV. 44-30

WACKER

Silicone

produse
preţioase
ale chimiei
siliciului



Uleiuri siliconice
pentru sisteme hidraulice, ca agenţi de separare la prelucrarea materialelor plastice, ca agenţi de transfer caloric etc.

Paste siliconice
pentru procese de separare, materiale electroizolante etc.

Lubrifianţi siliconici
pentru rulmenţi şi lagăre la temperaturi ridicate şi scăzute

Antispumanţi siliconici
pentru îndepărtarea spumei din sistemele apoase şi neapoase

Agenţi de impregnare siliconici
pentru pielărie, construcţii, hîrtie şi textile

Răşini siliconice
pentru vopsele termorefractare, combinaţii cu materiale iniţiale pentru lacuri organice, lacuri electroizolante etc.

Cauciuc siliconic
vulcanizabil la cald pentru piese turnate şi injectate

Cauciuc siliconic
vulcanizabil la rece pentru confecţionarea de forme de turnare elastice, ca material de etanşare şi căptuşire elastic

Vă stăm la dispoziţie pentru consultaţii şi material documentar

WACKER-CHEMIE GMBH

München 22, căsuţa poştală 1
Republica Federală Germană

ORSZ. MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Colorom
CODLEA

COLOROM

CODLEA

COLORANȚI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ȘI DE PIELĂRIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HÎRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

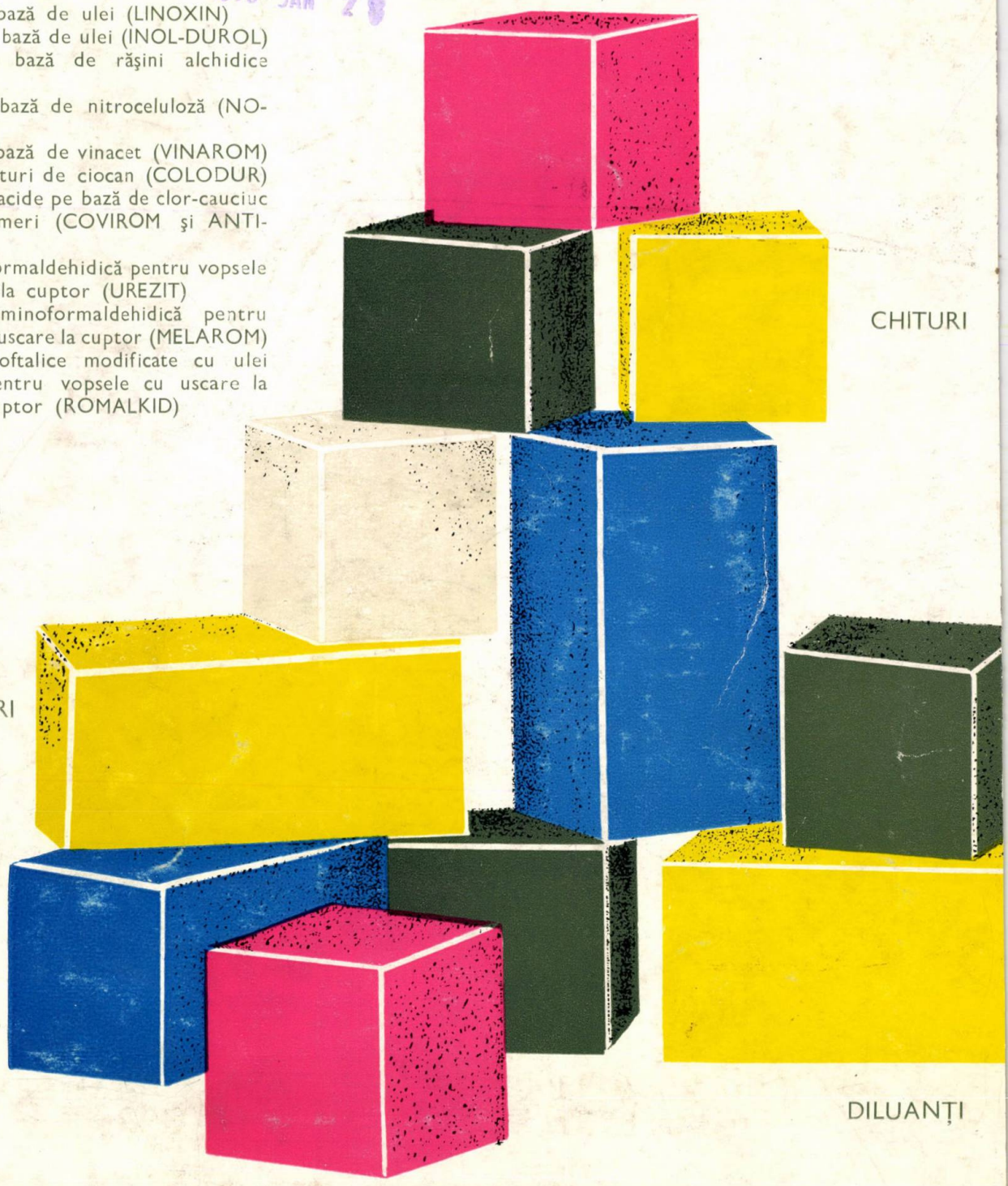
„COLOR"

FABRICA DE LACURI, VOPSELE ȘI PRODUSE CHIMICE

București
Calea 13 Septembrie nr. 192
Tel. 15.50.90

1970 JAN 28

Vopsele pe bază de ulei (LINOXIN)
Emailuri pe bază de ulei (INOL-DUROL)
Emailuri pe bază de rășini alchidice (HEXOL)
Emailuri pe bază de nitroceluloză (NOVOLIN)
Vopsele pe bază de vinacet (VINAROM)
Emailuri lovituri de ciocan (COLODUR)
Emailuri antiacide pe bază de clor-cauciuc sau copolimeri (COVIROM și ANTIACID)
Rășină ureoformaldehidică pentru vopsele cu uscare la cuptor (UREZIT)
Rășină melaminoformaldehidică pentru vopsea cu uscare la cuptor (MELAROM)
Rășini gliceroftalice modificate cu ulei vegetal pentru vopsele cu uscare la aer sau cuptor (ROMALKID)



CHITURI

GRUNDURI

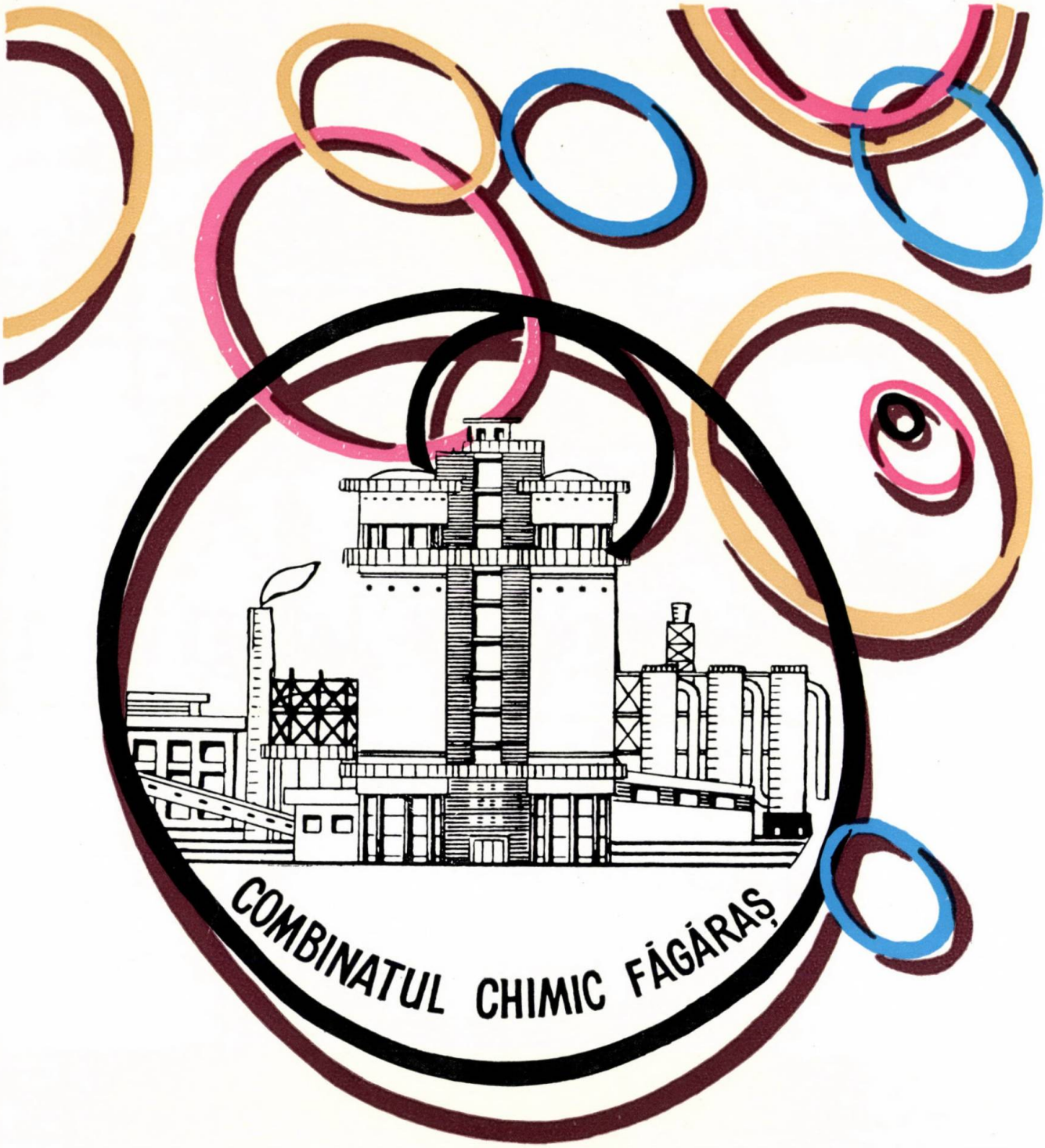
DILUANȚI

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

10

OCTOMBRIE 1964
vol. 15, p. 593 — 654
★
BUCUREȘTI
ROMÂNIA



LIVREAZĂ:

FENOL

calitate extra, utilizat ca materie primă la fabricarea relonului.

RĂȘINI FENOLICE

de tip novolac și rezol, precum și în soluție alcoolică pentru turnări în coji de bachelită.

PRAFURI DE PRESARE FENOLFORMALDEHIDICE

de uz general, de uz electrotehnic și în mod special pentru piese rezistente în condițiile de climă tropicală. Prafurile de presare se pot livra într-o gamă largă de culori: roșu, negru, maro, verde, albastru etc.

NITROBENZEN

și alte produse intermediare pentru industria de coloranți și medicamente.

CELULOID

în plăci de toate dimensiunile în culori variate, precum și marmorat, placat, sidefat etc.

E 1446

MŰSZAKI EGYETEM KÖNYVTÁRA DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

D. LEAUA	593—594	Diminuarea conținutului de plumb în matele de la topirea concentratelor plumbo-cuproase
J. HERȘCOVICI, T. BOTA, I. GAGEL, M. DUVALMA, D. SIRETEANU și R. ZISSU	595—600	Valorificarea complexă a acetonei. Sinteza dizolvanților medii
C. POPA, C. RĂDUCANU și A. ȘTEFĂNESCU	601—607	Obținerea hexaclorbenzenului din izomerii inactivi ai hexaclorciclohexanului într-o singură fază
F. BRODMAN și R. PASCALIDE	608—610	Procedeu pentru obținerea ftalocianinei de cupru clorurate
C. CĂLIN și E. IONESCU	611—623	Structura coloranților acizi și comportarea lor coloristică
C. CĂLIN și V. SĂNDULESCU	624—629	Identificarea unor coloranți secundari în produsul Negru direct R (C.I.30245)
V. KRAFT și H. GRIGORIU	630—634	Unele aspecte ale analizei prețului de cost în întreprinderile chimice
TH. I. PIRTEA	635—636	O nouă metodă pentru determinarea gravimetrică a manganului
M. ZAPAN, D. NARTI, E. VRĂBIESCU, V. ANDREESCU și Z. COȘOCARU	637—640	Nămolul de Techirghiol — schimbător de ioni

CRONICĂ

641—645

INFORMAȚII ECONOMICE

646—647

PROTECȚIA MUNCII

647—648

DOCUMENTARE

649—652

CĂRȚI NOI

653—654

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, ing. **I. Velea**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la Uzina de anvelope Danubiana.

Our front cover represents a view of the tyre work Danubiana.

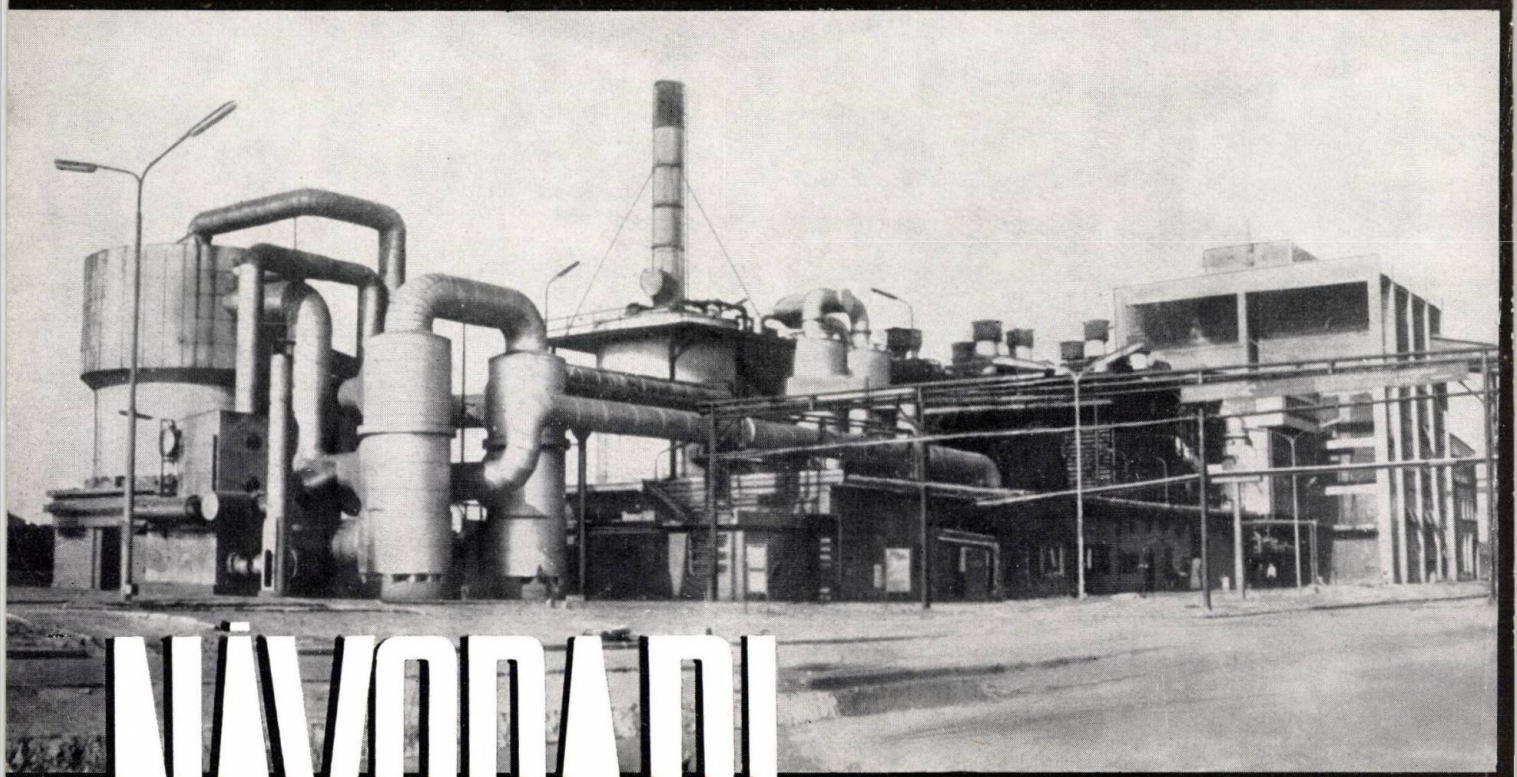
UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

NĂVODARI

produce

PENTRU AGRICULTURĂ

SUPERFOSFAT SIMPLU
SUPERFOSFAT GRANULAT



PENTRU INDUSTRIE

ACID SULFURIC
SULFIT DE SODIU
ACID SULFURIC CHIMIC PUR
FLUOROSILICAT DE SODIU
UTILAJ CHIMIC

Contents

D. LEAUA,

Reduction of the lead content in the mattes resulting from the melting of lead-copper concentrates 593

J. HERŞCOVICI, T. BOTA, I. GAGEL, M. DUVALMA, D. SIRETEANU et R. ZISSU,

The complex utilisation of acetone. The synthesis of mean solvents..... 595

C. POPA, C. RĂDUCANU et A. ŞTEFĂNESCU,

The single-phase obtention of hexachlorobenzene from the inert isomers of the hexachlorocyclohexane 601

F. BRODMAN et R. PASCALIDE,

A method of obtaining the chlorinated copper phtalocyanine 608

C. CĂLIN et E. IONESCU,

The structure and colouristic behaviour of acid dyes 611

C. CĂLIN et V. SĂNDULESCU,

The identifIcation of some secondary dyes in the direct R black product (C. I. 30245) 624

H. GRIGORIU et V. KRAFT,

Some aspects of cost price analysis in the chemical enterprises 630

TH. I. PIRTEA,

A new method for the gravimetric determination of manganese 635

M. ZAPAN, D. NARTI, E. VRĂBIESCU, V. ANDREESCU et Z. COŞOCARU,

The Tekirghiol mud as an ion exchanger 637

CHRONICLE 641

ECONOMIC NEWS 646

LABOUR PROTECTION 647

DOCUMENTATION 649

NEW BOOKS 653

D. Leaua: **Reduction of the lead content in the mattes resulting from the melting of lead-copper concentrates.**

Some industrial-stage tests have been carried out with good results in order to overcome the disadvantges associated with the processing of mattes with high lead content resulting from the melting of lead-copper concentrates. The method consisted in adding limestone to the agglomeration stage for diminishing the lead content in copper-lead mattes.

A comparatively lead-poor matte may be obtained by using calcium carbonate from the caustification in proportion of 3,5—4% CaO in the mixture subjected to agglomeration, even at a unfavourable sulphur/copper ratio.

Rev. Chim. **15,** 10, p. 593
D. C. 546, 56: 669, 33: 669, 4: 546. 81

J. Herşcovici, T. Bota, I. Gagel, M. Duvalma, D. Siretеanu and R. Zissu: **The complex utilisation of acetone. The synthesis of mean solvents.**

The authors describe the pilot-scale works connected with the complex utilisation of acetone by the synthesis of a range of solvents with mean boiling point. Some information is given concerning the main parameters of the process, the characteristics and utilisation fields of the products: diacetonealcohol, mesithyl oxide, methylisobutylcetone and methylisobutylcarbinol.

Rev. Chim. **15,** 10, p. 595
D. C. 547. 284. 3: 88. 062. 824/825: 661.727.5

C. Popa, C. Răducanu and A. Ştefănescu: **The single-phase obtention of hexachlorobenzene from the inert isomers of the hexachlorocyclohexane.**

The article describes an attempt of turning to account the inert isomers of hexachlorocyclohexane by its chlorination to hexachlorobenzene used as fungicide in agriculture and as intermediate product in producing pentachlorphenol.

Three methods have been used for obtaining the hexachlorobenzene from hexachlorcyclohexane, namely:

— oxidation of HCH with chlorsulphonic acid;
— chlorination of inert HCH with chlorine in melted phase;
— chlorination of active HCH with chlorine in gaseous phase.

It is concluded that only the two latter techniques are industrializable (high yields, high-purity products), the third being also highly productive.

Rev. Chim. **15,** 10, p. 601
D. C. 547. 539. 261: 547. 592. 1

F. Brodman and R. Pascalide: **A method of obtaining the chlorinated copper phtalocyanine.**

The method of obtaining the green phtalocyanine pigment consists in the chlorination of the blue copper phtalocyanine, the halogenation occuring in a melt of aluminium chloride and thionyl chloride where chlorsulphonic acid is added after introducing blue phtalocyanine.

Stirring follows at a temperature of 165—175°C for at a most one hour, depending on the molar ratio blue phtalocyanine: chlorsulphonic acid and on the reaction time. Finally, chlorinated phtalocyanines with 14—16 chlorine atoms in the molecule are obtained.

Rev. Chim. **15,** 10, p. 608
C. D. 668. 819. 5

C. Călin and E. Ionescu: **The structure and colouristic behaviour of acid dyes.**

The article presents the works carried out at the Central Colouristic Laboratory for determining the colouristic behaviour of the acid dyes manufacture in the R.P.R. in order to establish their optimum application conditions.

Besides the practical results of these works, some information is given concerning the influence of the dyeing bath *p*H, on the way in which the acid dyes adheres to the wool fibre and its influence on the resistance to moist treatments and migration.

Some conclusions are drawn as concerns the behaviour and structure of acid dyes.

Rev. Chim, 15, 10, p. 611
D. C. 667. 212: 668. 1: 667. 26: 541. 651. 2

Th. I. Pirtea: **A new method for the gravimetric determination of manganese.**

The author describes a rapid and reliable method for the gravimetric determination of manganese by precipitating the Mn^{2+} ions with α,α'-diphyridyl hydrochloride in the presence of ammonium thiocyanate. The precipitate, dried in a vacuum esxiccator after a previous washing with alcohol and absolute ether, corresponds to the formula

$$[Mn(C_{10}H_8N_2)_2](SCN)_2 \cdot F = 0{,}11226.$$

The method allows to determine the manganese in the presence of alkaline and alkaline-earthy elements of magnesium and antimonium where the tartric acid is used as a masking agent.

Antimonium may also be gravimetrically or volumetrically determined by means of *o*-oxiquinoline.

Rev. Chim. **15,** 10, p. 635
D. C. 546. 711: 547. 828: 546. 86: 545. 24

M. Zapan, D. Narti, E. Vrăbiescu, V. Andreescu and Z. Coşocaru: **The Tekirghiol mud as an ion exchanger.**

The mud from the Tekirghiol lake has been analysed. Due to its inorganic (clays) as well as organic constituents (humic acids), the mud possesses ion exchanging qualities for ions with lower values especially for ions of Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, K^{+}.

These exchanges have been checked by the known methods and particularly by the method suggested by the authors, which consists in recording the electric potential occuring during the ion exchange. When subjected to regeneration with a NaCl solution, the mud behaves like an ion exchanger.

Rev. Chim. **15,** 10, p. 637
D. C. 615. 79: 661. 183. 5

Содержание

Д. ЛЯУА,

Снижение содержания свинца в штейнах, остающихся после плавки свинцово-медных концентратов 593

Ж. ГЕРШКОВИЧ, Т. БОТА, И. ГАГЕЛЬ, М. ДУВАЛМА, Д. СИРЕТЯНУ и Р. ЗИССУ,

Комплексное использование ацетона. Синтез средних растворителей 595

К. ПОПА, К. РЭДУКАНУ и А. ШТЕФАНЕСКУ,

Однофазное получение гексахлорбензола из неактивных изомеров гексахлорциклогексана 601

Ф. БРОДМАН и Р. ПАСКАЛИДЕ,

Способ получения хлорированного фталоцианина меди 608

К. КЭЛИН и Е. ИОНЕСКУ,

Структура кислых красителей и их поведение при крашении 611

К. КЭЛИН и В. САНДУЛЕСКУ,

Идентификация ряда вторичных красителей в продукте черном прямом R (С. 1.30245) 624

Х. ГРИГОРИУ и В. КРАФТ,

Ряд аспектов анализа себестоимости на химических предприятиях 630

Т. И. ПИРТЯ,

Новый метод гравиметрического определения марганца..... 635

М. ЗАПАН, Д. НАРТИ, Е. ВРЭБИЕСКУ, В. АНДРЕЕСКУ и З. КОШОКАРУ,

Текиргиольская грязь—ионообменное вещество 637

ХРОНИКА 641
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 646
ОХРАНА ТРУДА 647
ДОКУМЕНТАЦИЯ 649
НОВЫЕ КНИГИ 653

Д. Ляуа: **Снижение содержания свинца в штейнах, остающихся после плавки свинцово-медных концентратов.**

Учитывая недостатки отмечаемые при обработке штейнов с высоким содержанием свинца, получаемых при плавке свинцово-медных концентратов, была испытана в промышленных условиях с положительными результатами добавка известняка в фазе агломерирования для снижения содержания свинца в медно-свинцовых штейнах.

При использовании карбоната кальция от каустификации в соотношении 3,5—4% CaO в подвергаемой агломерированию смеси, даже при неблагоприятном соотношении сера/медь, можно получить относительно бедный свинцом штейн.

Rev. Chim. **15**, 10, p. 593
Д. К. 546. 56: 669. 33: 669. 4: 546. 81

Ж. Гершкович, Т. Бота, И. Гагель, М. Дувалма, Д. Сиретеану и Р. Зиссу: **Комплексное использование ацетона. Синтез средних растворителей.**

Описываются работы, проведенные на опытной установке по комплексному использованию ацетона путем синтеза ряда растворителей со средней температурой кипения. Приводятся сведения относительно основных параметров, контролирующих производственный процесс, о характеристике и областях применения следующих продуктов: диацетоналкоголь, окись мезитила, мезитилизобутилкетон и метилизобутилкарбинол.

Rev. Chim. **15**, 10, p. 595
Д. К. 547, 284. 3: 88. 062, 824/825: 661, 727. 5

К. Попа, К. Рэдукану, и А. Штефанеску: **Однофазное получение гексахлорбензола из неактивных изомеров гексахлорциклогексана.**

В статье рассматривается попытка использования неактивных изомеров гексахлорциклогексана путем хлорирования последнего в гексахлорбензол применяемый в качестве фунгицидного средства в сельском хозяйстве и промежуточного сырья на производстве пентахлорфенола.

При исследовании всех трех способов получения гексахлорбензола и гексахлорциклогексана путем:

— окисления ГХГ хлорсульфоновой кислотой;

— хлорирования неактивного ГХГ хлором в расплавленной фазе;

— хлорирования неактивного ГХГ хлором в газовой фазе;

— авторы приходят к заключению, что только последние два способа могут быть применены в промышленном масштабе (высокие выходы, высокочистые продукты), причем последний характеризуется также высокой производительностью.

Rev. Chim. **15**, 10, p. 601
Д. К. 547. 539. 261: 547, 592. 1

Ф. Бродман и Р. Паскалиде: **Способ получения хлорированного фталоцианина меди.**

Получение фталоцианинового зеленого пигмента достигается хлорированием синего фталоцианина меди, причем галоидирование происходит в расплаве хлористого аллюминия и хлористого тионила, к которому после введения синего фталоцианина добавляется хлорсульфоновая кислота, помешивая при температуре 165—175 °С. в течение не более 1 часа, в зависимости от молярного соотношения синий фталоцианин: хлорсульфоновая кислота и продолжительности реакции, причем получаются хлорированные фталоцианины с 14—16 атомами хлора в молекуле.

Rev. Chim. **15**, 10, p. 608
Д. К. 668. 819. 5

К. Кэлин и Е. Ионеску: **Структура кислых красителей и их поведение в отношении окраски.**

Описываются работы проведенные Центральной колористической лабораторией по анализу колористического поведения производимых в РНР кислых красителей в целях установления оптимальных условий их применения.

Наряду с практическими результатами этих работ, проверяется влияние значения pH ванны для окраски на связывание кислых красителей с льняными волокнами, а также влияние этой связи на прочность при влажной обработке и на миграцию.

Даются заключения относительно взаимосвязи между поведением кислых красителей и их структурой.

Rev. Chim. **15**, 10, p. 622
Д.К. 667. 212: 668. 1: 667. 26: 541. 651. 2

Т. И. Пиртя: **Новый метод гравиметрического определения марганца.**

Описывается быстрый и точный способ гравиметрического определения марганца осаждением ионов Mn^{2+} хлоргидратом α, α′-дипиридила в присутствии роданида аммония. После предварительного промывания спиртом и абсолютным эфиром, осадок, высушенный в вакуумном эксикаторе, соответствует формуле

$$[Mn\ (C_{10}H_8N_2)]\ (SCN)_2 \cdot F = 0{,}11226,$$

Метод позволяет определять марганец в присутствии щелочных, щелочно-земельных элементов, магния, а также в присутствии сурьмы, при использовании виннокаменной кислоты в качестве маскирующего агента. В свою очередь, сурьму можно определять гравиметрически или волюметрически, с помощью оксихинолина.

Rev. Chim. **15**, 10, p. 635
Д. К. 546. 711: 547, 828: 546. 86: 545, 24

М. Запан. Д. Нарти, Е. Врэбиеску, В. Андрееску и З. Кошокару: **Текиргиольская грязь— ионообменное вещество.**

Проводится анализ содержания грязь из Текиргиольского озера. Благодаря своим неорганическим (как глины) и органическим (гуминовые кислоты) веществам, грязь обладает ионообменными свойствами, особенно для ионов Ca^{2+}, Mn^{2+}, K^{+}.

Соответствующие формы ионообмена были проверены известными средствами и, главным образом, разработанным авторами методом регистрации образующегося в момент ионообмена электрического потенциала.

При регенерации раствором NaCl грязь ведет также как и ионообменное вещество.

Rev. Chim. **15**, 10, p. 637
Д. К. 615. 79: 661. 183. 5

Inhalt

D. LEAUA,

Die Verminderung des Bleigehaltes in den Steinen von der Schmelze der blei-kupferhaltigen Konzentrate 593

J. HERŞCOVICI, T. BOTA, I. GAGEL, M. DUVALMA, D. SIRETEANU und R. ZISSU,

Die komplexe Verwertung von Azeton. Die Synthese von mittleren Lösungsmitteln 595

C. POPA, C. RĂDUCANU und A. STEFĂNESCU,

Die Herstellung von Hexachlorbenzol in einer Phase aus den inaktiven Isomeren des Hexachlorcyclohexans 601

F. BRODMAN und R. PASCALIDE,

Verfahren zur Herstellung von chloriertem Kupferphtalocyanin 608

C. CĂLIN und E. IONESCU,

Die Struktur der sauren Farbstoffe und deren koloristisches Verhalten 611

C. CĂLIN und V. SĂNDULESCU,

Der Nachweis von sekundären Farbstoffen im Produkt Direktschwarz R (C. I. 30245) 624

H. GRIGORIU und V. KRAFT,

Einige Aspekte der Kostenpreisanalyse in den chemischen Unternehmen 630

TH. I. PIRTEA,

Eine neue Methode zur gravimetrischen Bestimmung von Mangan 635

M. ZAPAN, D. NARTI, E. VRĂBIESCU und Z. COŞOCARU,

Der Tekirghiol-Schlamm als Ionenaustauscher 637

CHRONIK 641

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 646

ARBEITSSCHUTZ 647

DOKUMENTIERUNG 649

NEUE BÜCHER 653

D. Leaua: **Die Verminderung des Bleigehaltes in den Steinen von der Schmelze der blei-kupferhaltigen Konzentrate.**

In Anbetracht der Nachteile die bei der Verarbeitung von Steinen mit erhöhtem Bleigehalt bei der Schmelze der bleikupferhaltigen Konzentrate auftreten, wurde in grosstechnischem Massstabe mit guten Ergebnissen ein Zusatz von Kalkstein in der Agglomerierungsphase versucht. Dieser Zusatz sollte zur Verringerung des Bleigehaltes in den Kupfer-Bleisteinen dienen.

Unter Anwendung von Calciumcarbonat aus der Kaustifizierung in einer Menge von 3,5–4% CaO im Gemisch, das zur Agglomerierung dient, konnte – sogar bei einem ungünstigen Verhältnis Schwefel/Kupfer – ein relativ bleiarmer Stein erhalten werden.

Rev. Chim. **15**, 10, S. 593
D. K. 546. 56: 669. 33: 669. 4: 546. 81

J. Herşcovici, T. Bota, I. Gagel, M. Duvalma, D. Sireteanu und R. Zissu: **Die komplexe Verwertung von Azeton. Die Synthese von mittleren Lösungsmitteln.**

Es werden die Arbeiten in einer Versuchsanlage zur komplexen Verwertung von Azeton durch die Synthese einer Reihe von Lösungsmitteln mit mittlerem Siedepunkt beschrieben.

Die Verfasser legen Angaben über die wichtigsten Parameter, die den Herstellungsprozess kontrollieren, dar, sowie über die Charakteristiken und Anwendungsgebiete der Produkte: Diazetonalkohol, Mesityloxyd, Methylisobuthylketon und Methylisobuthylcarbinol.

Rev. Chim. **15**, 10, S. 595
D. K. 457. 284. 3: 66. 062. 824/.825: 661, 727. 5

C. Popa, C. Răducanu und A. Stefănescu: **Die Herstellung von Hexachlorbenzol in einer Phase aus den inaktiven Isomeren des Hexachlorcyclohexans.**

Die Verfasser beschreiben die Versuche zur Verwertung der inaktiven Isomeren des Hexachlorcyclohexans durch Chlorierung zu Hexachlorbenzol – ein wirksames Fungizid für die Landwirtschaft und Zwischenprodukt bei der Herstellung von Pentachlorphenol.

Die Untersuchung der drei Herstellungsverfahren von Hexachlorbenzol aus Hexachloryclohexan, u. zw.:

– die Oxydation von HCH mit Chlorsulfonsäure;
– die Chlorierung des inaktiven HCH mit Chlor in der Schmelzphase;
– die Chlorierung des inaktiven HCH mit Chlor in der Gasphase, zeigte, dass nur die letzten zwei Verfahren grosstechnisch ausführbar sind (mit hohen Ausbeuten und Erhaltung hochreiner Produkte); das dritte Verfahren ist auch durch erhöhte Produktivität gekennzeichnet.

Rev. Chim. **15**, 10, S. 601
D. K. 547, 539, 261: 547. 592. 1

F. Brodman und R. Pascalide: **Verfahren zur Herstellung von chloriertem Kupferphtalocyanin.**

Die Herstellung des grünen Phtalocyanin-Pigments beruht auf der Chlorierung des blauen Kupferphtalocyanins in einer Aluminiumchlorid-Thionylchlorid-Schmelze. Nach Einführung des blauen Phtalocyanins wird Chlorsulfonsäure zugesetzt und die Reaktionsmasse unter Rühren bei einer Temperatur von 165–175°C während höchstens 1 Stunde (in Abhängigkeit vom Molverhältnis blaues Phtalocyanin: Chlorsulfonsäure und der Reaktionsdauer) gehalten. Es wurde chloriertes Phtalocyanin mit 14–16 Chloratomen im Molekül erhalten.

Rev. Chim. **15**, 10, S. 608
D. K. 668. 819, 5

C. Călin und E. Ionescu: **Die Struktur der sauren Farbstoffe und deren koloristisches Verhalten.**

Es werden die im zentralen koloristischen Laboratorium durchgeführten Arbeiten auf dem Gebiet der Untersuchung des koloristischen Verhaltens einer Reihe von inländischen sauren Farbstoffen zwecks Festlegung ihrer optimalen Anwendungsbedingungen, da gelegt.

Neben den praktischen Ergebnissen dieser Arbeiten, wird der Einfluss des *p*H des Färbebades auf die Art der Bindung zwischen den sauren Farbstoffen und der Wollfaser, sowie der Einfluss dieser Bindung auf die Wasserechtheit und Migration geprüft.

Es werden einige Schlussfolgerungen über das Verhältnis zwischen dem Verhalten der sauren Farbstoffe und deren Struktur gezogen.

Rev. Chim. **15**, 10, S. 611
D. K. 667. 212: 668. 1: 667, 26: 541. 651. 2

Th. I. Pirtea: **Eine neue Methode zur gravimetrischen Bestimmung von Mangan.**

Es wird eine schnelle und genaue Methode zur gravimetrischen Bestimmung des Mangans durch Fällung der Mn^{2+} Ionen mit α. α′-Dipiridylchlorhydrat in Gegenwart von Ammoniumrhodaid beschrieben. Der Niederschlag wird mit Alkohol und absolutem Äther gewaschen, im Vakuum-Exsikator getrocknet und entspricht der Formel

$$[Mn(C_{10}H_8N_2)_2]\,(SCN)_2.\ F = 0{,}11226.$$

Die Methode ermöglicht die Bestimmung des Mangans in Gegenwart der Alkali-, Erdalkalielemente, des Magnesiums und Antimons, wenn man Weinsäure als Maskierungsagent verwendet. Antimon kann seinerseits gravimetrisch oder volumetrisch mittels *o*-Oxychinolin bestimmt werden.

Rev. Chim. **15**, 10, S. 635
D. K. 546. 711: 547. 828: 546. 86: 545. 24

M. Zapan, D. Narti, E. Vrăbiescu, V. Andreescu und Z. Coşocaru: **Der Tekirghiol-Schlamm als Ionenaustauscher.**

Die Verfasser untersuchen die Zusammensetzung des Schlammes aus dem Tekirghiol-See. Auf Grund seiner anorganischen (wie Tonerde) und organischen Komponenten (Huminsäuren), zeigt der Schlamm Ionenaustauschereigenschaften, besonders für die Ca^{2+}–, Mg^{2+}– und K^{+}–Ionen. Dieser Austauschprozess wurde durch die bekannten Verfahren aber insbesondere durch die von den Verfassern festgelegte Methode geprüft. Diese Methode beruht auf der Registrierung des elektrischen Potentials das während des Ionenaustausches erscheint.

Bei der Regenerierung mit einer Salzlösung, verhielt sich der Schlamm ebenfalls wie ein Ionenaustauscher.

Rev. Chim. **15**, 10, S. 637
D. K 615. 79: 661. 183. 5

Sommaire

D. LEAUA,

La diminution de la teneur en plomb des mattes résultées de la fonte des concentrés plombeux-cuivreux 513

J. HERȘCOVICI, T. BOTA, I. GAGEL, M. DUVALMA, D. SIRETEANU et R. ZISSU,

L'utilisation complexe de l'acétone. La synthèse des solvants moyens..... 595

C. POPA, C. RĂDUCANU et A. ȘTEFĂNESCU,

L'obtention du héxachlorebenzène des isomères inactifs du héxachlorecyclohéxane dans une seule phase..... 601

F. BRODMAN et R. PASCALIDE,

Une méthode d'obtenir la phtalocyanine de cuivre chlorurée..... 608

C. CĂLIN et E. IONESCU,

La structure des colorants acides et leur comportement coloristique..... 611

C. CĂLIN et V. SĂNDULESCU,

L'identification de certains colorants secondaires dans le produit noir direct R (C. I. 30245) 624

H. GRIGORIU et V. KRAFT,

Certains aspects de l'analyse du prix de revient dans les entreprises chimiques 630

TH. I. PIRTEA,

Une nouvelle méthode pour la détermination gravimétrique du manganèse 635

M. ZAPAN, D. NARTI, E. VRĂBIESCU, V. ANDREESCU et Z. COȘOCARU,

La boue de Tekirghiol — échangeuse d'ions 637

CHRONIQUE 641
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES.... 646
PROTECTION DU TRAVAIL 647
DOCUMENTATION 649
LIVRES NOUVEAUX..... 653

FABRICA DE CERNELURI
AURORA
BUCUREȘTI

PRODUCE:

ARTICOLE DE BIROU
Calitate superioară
Sortiment complet

Cerneluri de scris — pentru stilou și documente
Hîrtie copiativă
Panglici pentru mașini de scris
Matrițe de reprodus
Pastă albă de lipit
Ceară roșie pentru sigiliu
Gumă de lipit lichidă
Tușiere și tușuri pentru stampile
Tușuri pentru desen

ȘOSEAUA VIILOR Nr. 85—87 • TELEFON 23.88.20

NEWS

The following pages, printed especially for readers abroad, carry news on the progress of Rumania's chemical industry.
The editors

The Exhibition of the National Economy Achievement of the Rumanian People's Republic

The Exhibition presenting the achievements of the national economy of the Rumanian People's Republic has been inaugurated on the occasion of the 20-th anniversary of Rumania's liberation from under the fascist yoke.

This is one of the most important manifestations of this kind ever organized in our country. The exhibition, which covers an area of more than 100 hectares represents an illustrative picture of the main achievements of the national economy during the 1944—1964 period.

By its character of general economic exhibition, this manifestation gives the visitors from different regions of the country and from abroad the possibility of ascertaining the level reached by each economic branch and by the national economy as a whole.

The exhibition demonstrates the fulfilment and overfulfilment of the annual economic plans, the high technical level reached by our industry and some advanced methods used in agriculture.

The high living standard of the population is expressed by the wide range of consumer goods and by the social and cultural achievements.

Comprising two big pavilions and several smaller pavilions situated on the border of the Herăstrău lake, the exhibition is divided by industrial branches. Thus, the visitors may follow not only the achievements obtained by each economical sector but also the harmonious development of the national economy over the last twenty years.

The central round-shaped pavilion of the exhibition covers an area of 20,000 sq.m. In this pavilion which represents a synthesis of the whole exhibition are grouped the products of the metallurgical industry, the mechanical engineering, the electrotechnical and electronic industry, the building materials industry, the oil, chemistry, pulp and paper industries as well as the mining and electric power industry.

The same pavilion also presents the products of the light and food industries, agriculture and forestry, which roused the admiration of many foreign specialists by the variety and quality of the assortments.

The complexity and variety of the exhibits offer a comprehensive picture of the economic, cultural and social progress obtained by the Rumanian people in the 20-year period which followed Rumania's liberation.

The products of the chemical industry are presented within the central pavilion. A suggestive panel in front of the stands indicates the increase of the gross output of this industrial branch which is 23 times higher in 1963 than in 1938. Another panel shows the volume of investments alloted to the chemical and pulp and paper industries during the 1950—1959 period (7.6 thousand millions lei) and the 1960—1963 period (11.8 thousand millions lei).

The increase of labour productivity is illustrated by another panel. The productivity of labour increased by 363% from 1950 to 1963 as a result of the high degree of mechanization and automation in the newly built enterprises.

The rich and varied assortment of products supplied nowadays by the Rumanian chemical industry is presented as follows:

Agrochemistry

Paying particular attention to the intensive development of agriculture by modern means, the chemical industry has put ever increasing quantities of mineral fertilizers and pesticides at the disposal of this important sector. Thus, the production of phosphatic fertilizers expressed in terms of nutritive elements increased from 28,000 t in 1955 to 99,750 t. in 1963 and that of nitric fertilizers from 3,382 t. to 84, 800 t. during the same period. Beside the panels illustrating these achievements are the models of the fertilizer works commissioned during the last few years: the superphosphate and sulphuric acid work from Năvodari, the N-fertilizer works from Piatra Neamţ, the granulated ammonium nitrate factory from the Făgăraş chemical works.

The relevant exhibits include:

— mixed fertilizers for vegetables and fruit trees produced by the "9 May" works;

— simple, granulated and ammoniated superphosphate produced by the chemical fertilizer works from Valea Călugărească;

— simple and granulated superphosphate produced by the works in Năvodari;

— ammonia and ammonia-based products from the Victoria chemical works;

— ammonia, granulated ammonium nitrate and urea produced by the fertilizer works of Piatra Neamţ;

— granulated ammonium nitrate, nitro-chalk and ammonium sulphate produced by the Făgăraş chemical works.

Within the agrochemical sector an important place is assigned to the pesticide products. The successes of the chemical industry in manufacturing such products during the last four years are illustrated by a panel. The fungicides production increased 1.5 times, that of herbicides 4.9 times and that of insecticides 5.4 times during the 1959—1963 period. The exhibits from the Borzeşti, Turda and "9 May" chemical works include:

— Pesticide products: Heclotox, Duplitox, emulsifiable concentrates, sodic Diclordon, Tiradin, Cartofin, Rosan, Antan, Rozitan, Detox, Criptodin, Aldotox;

— insecticide solutions: Detexan, Deparatox, Novitox, Hortofor, all of them produced since the advent of people's democracy.

Inorganic chemical industry

This stand presents the main products supplied by the modern factories built during the last few years, as for instance:

— caustic soda in solid form and solution, hydrochloric acid, lime chloride, sodium hypochlorite, calcium chloride, liquefied chlorine, aluminium chloride produced by the Borzeşti chemical works;

— caustic soda, calcium chloride, sodium hypochlorite, carbide, sodium bichromate, hydrochloric acid, aluminium sulphate, ammonium alum produced by the Tîrnăveni chemical works;

— sulphuric acid, sodium sulphite, sodium fluosilicate produced by the works in Năvodari;

— chlorosodic products supplied by the Turda chemical works;

— sulphuric acid, oleum, chlorsulphonic acid, sodium bichromate, chromic anhydride, sodium, magnesium and zinc sulphates as well as bleaching earths produced by the Baia-Mare chemical-metallurgical works;

— sulphuric acid, sodium fluosilicate, sodium hexametaphosphate, sodium and ammonium phosphates, phosphatation salts, sodium and potassium pyrosulphite, sodium sulphate and rongalite produced by the chemical fertilizer works Valea Călugărească;

— mineral pigments produced by the Orăştie chemical factory;

— sodic products: caustic soda, calcinated soda, sodium bicarbonate, sodium silicate, silicagel produced by the Govora sodic works and the sodic product works from Ocna Mureş.

Among the exhibitits one may see the model of the Govora sodic works built in 1960 whose annual production capacity amounts to 90,000 tons of calcinated soda, 50,000 tons of heavy soda, 40,000 tons of sodium hydroxide and 5,000 tons of sodium silicate. The sodic products produced by our chemical industry are well known abroad. The amount of calcinated soda exported increased 6.5 times during the 1959—1963 period and that of caustic soda 3.4 times. During the same period, the carbide export increased twice and that of sodium bichromate 7 times.

Organic chemical industry

The stands present in a wide colour range the products of the varnish and paint industry manufactured by the factories "Color" (Bucharest), "Azur" (Timişoara), "Policolor" (Galaţi) and "Transilvania" (Oradea), including oil paints, oil enamels, nitrocellulose enamels, vinacet-based paints, shock-resistant enamels, acidproof enamels based on chlorinated rubber or copolymers, putties, grounds, diluents etc. Writing and printing inks are also exposed in a great variety of colours. A panel among the exhibits illustrates numerically the successes obtained by the Rumanian varnish, paint and ink industry. The assortment comprises 700 products and the production is 68 times higher in 1963 than in 1948.

The attention of the visitors is also drawn by the great variety of organic synthesis dyes for the textile and leather industry and of intermediate and auxiliary products for the rubber industry produced by the factories "Colorom" (Codlea) and "Getica" (Bucharest).

The "Timişoara" chemical factory exhibits auxiliary products for the textile, leather, plastics and paper industries as well as detergents for household purposes. The "Sin" factory (Bucharest) presents synthetic fatty acids, synthetic tanning materials, auxiliary products for the textile, rubber and leather industries, sebacic acid for plasticizers as well as waterproof emulsions for the wood processing industry. Extraction tanning materials are exhibited by "Tanantul" (Piteşti) and butanol, acetone, esters, phtalic anhydride and other intermediate products of the organic synthesis industry by the "Solventul" Timişoara factory. The "Sinteza" factory from Oradea presents benzoic acid and derivatives, salicylic acid and derivatives.

Petrochemical industry

A panel situated near the model of the synthetic fibre works from Săvineşti inform that the synthetic thread and fibre production increased by 803% during the 1956—1963 period. From the present production of relon threads and fibres and melana fibres it is possible to obtain 4 million sq.m. of silk fabrics, 2.6 million knitwear goods, 16 million pairs of socks and 60 million sq.m. of stuffs. The exhibits include textile mono- and polythreads, cable threads, superelastic threads, technical overstretched threads, fibres, ropes and polycaprolactame granules.

Another achievement of the rumanian petrochemical industry is the synthetic rubber and petrochemical product works from Oneşti which presents the synthetic rubber of butadiene-styrene type Carom 1500 obtained by emulsion polymerization as well as a wide range of polystyrene assortments including the granulated polystyrene for general use in different colours and shades and granulated shock-resistant polystyrene. Other products manufactured by this modern unit are phenol and acetone also obtained by petrochemical processes.

The Rîşnov chemical works present a wide assortment of polyvinyl acetates obtained from acetylene resulting from methane gas and used as adhesives, and the Victoria chemical works presents adhesives based on urea, formaldehyde and methanol equally obtained from methane gas.

The "Carbosin" works from Copşa Mică present a wide assortment of carbon black well known abroad (Metanex R., Carbonex) as well as polymetacrylic resins.

Among the products obtained by petrochemical means of the Borzeşti chemical works starting from the acetylene obtained by the electrocracking of methane gas are the emulsion polyvinyl chloride and perchlorvinyl.

The Turda chemical works also present polyvinyl chloride and the Ploieşti works — detergents for household and industrial purposes as well as methylethylketone.

The „Danubiana" (Bucharest) and „Victoria" (Floreşti) works present a wide assortment of tyres and air tubes for cars, lorries, tractors, buses and trolley-buses which are also appreciated abroad. The tyre and air tube production increased three times during the 1959—1963 period and the export of these products increased more than fourfold in 1962—1963.

Pharmaceutical industry

The Rumanian pharmaceutical industry is entirely an achievement of the last two decades. Before and during World War II most drugs were imported in conditioned form, only a small portion being conditioned in Rumania. Now, our country produces antibiotics, sulphonamides, antipyretics, vitamins, hormones, tuberculostatics, anaesthetics, anticoagulants, antihistaminics, diuretics, ferments and enzymes, cardiotonics, spamolytics, substances for radiodiagnosis, vasodilators and hypotensives, vasoconstrictors and hypertensives, etc.

The pharmaceutical sector also produces reagents and purified substances. Of the 1,800 pharmaceutical products supplied by the drug industry 700 are for human use, 150 for veterinary and zootechnical use and 950 are reagents and purified substances. In terms of active substance the drug industry produces yearly 958 t of synthetic drugs, 85 t of opotherapic and vegetal extraction products, 58 t of antibiotics and 512 t of reagents and purified substances. The synthetic drug producduction is provided by the Bucharest drug works, the "Sintofarm" (Bucharest) and "Terapia" (Cluj) factories. The opotherapic products are produced by the "Biofarm" factory (Bucharest), those obtained from vegetal extracts by the "Galenica" factory (Bucharest) and the reagents by the "Reactivul" factory (Bucharest).

The antibiotics are produced by the Iaşi factory whose model is exposed. The conditioned drugs are produced by the factories "Fiola", "Tableta", "Galenica", the Iaşi antibiotics factory, "Biofarm" and "Terapia„. The conditioned drug production amounts to 4.15 million thousand tablets and pills, 195 million vials and 22 million bottles containing solutions for internal or external application. The drug production increased 18 times from 1950 to 1963.

The plastics pavilion

This pavilion built entirely from plastic materials constitutes one of the attraction points of the exhibition. It contains a wide range of consumer goods of varied and attractive shapes and colours produced by the plastics processing factories as well as a series of industrial goods.

The exhibits include bakelite, aminoplaste and celluloid objects manufactured from the products of the Făgăraş chemical works, thermic and phonic insulating masses produced by the Victoria chemical works, tubes and pipe-lines made of polyvinyl chloride, polyethylene phials and bottles manufactured by the Bucharest and Iaşi plastics factories, soft and hard foams from polyvinyl chloride produced by the Buzău plastic materials factory as well as different parts made of thermorigid materials for the mechanical engineering, the electrotechnical and textile industries, sanitary fittings, polystyrene sheets and articles, different packages made of thermorigid and thermoplastic materials, etc.

By the way of presenting the exhibits and their variety this pavilion illustrates the impetuous development of the Rumanian plastics industry and the unlimited possibilities of using these products in all economic and household sectors.

The non-ferrous metal pavilion

Built also of plastic materials, perhaps as a symbol of the gradual substitution of the non-ferrous metals with plastics, this pavilion illustrates the successes obtained by the rumanian non-ferrous metallurgical industry in recent years. Suggestive panels present the achievements of this industrial branch. Thus, the gross output of non-ferrous metals increased by 540% during the 1950—1963 period. The production increase by principal elements was 381% for lead, 525% for zinc and 651% for copper.

In addition to metals, an important place is reserved to the alloys produced by the "Solex" works such as:

— alloys for zinc, aluminium, copper and magnesium casting used to manufacture several parts in the mechanical engineering, electrotechnical apparatus, consumer goods and fittings;

— antifriction alloys of the Bahnmetall and Weissmetall type;

— cast brass for fittings;

— tin bronzes and bronzes with tin, zinc and tin, zinc and lead for bearings and fittings.

★

This brief review of the main products supplied by the Rumanian chemical industry and presented within the exhibition illustrates the manyfold contribution of this industry to the harmonious development of the national economy and the successes obtained by this branch as a result of the complex utilization and processing of the abundant mineral and petrochemical resources of our country.

НОВОСТИ

Для наших зарубежных читателей ниже приводятся сведения об успехах достигнутых нашей химической промышленностью.
Редакция

Выставка достижений народного хозяйства Румынской Народной Республики

Достижения химической промышленности показаны в центральном павильоне. На отлично оформленном панно, расположенном перед стендами с химическими продуктами, показан рост валовой продукции этой промышленной отрасли. По сравнению с 1938 годом, в 1963 году валовая продукция химической промышленности увеличилась в 23 раза. На другом панно можно прочесть объем капиталовложений выделенных химической и целлюлозно-бумажной промышленности за период 1950—1959 гг. — 7,6 миллиардов лей, а также за период 1960—1963 гг. — 11,8 миллиардов лей.

Содержанием другого панно является динамика роста производительности труда: по сравнению с 1950 годом, в 1963 г. производительность труда увеличилась на 363%, что отражает высокий уровень механизации и автоматизации новых предприятий, построенных в течение последних лет.

Богатый и разнообразный ассортимент продуктов румынской химической промышленности, выпускаемых в настоящее время, представлен следующим образом:

АГРОХИМИЯ

Уделив интенсивному развитию сельского хозяйства соответствующее внимание, химическая промышленность предоставила этому сектору постоянно увеличивающиеся количества минеральных удобрений и химических средств защиты растений. Так, производство фосфатных удобрений в пересчете на питательные элементы увеличилось с 28 000 т в 1955 году до 99 750 т в 1963 году, а производство азотных удобрений — с 3.382 т до 84.800 т за тот же период. Рядом с панно, на которых показаны эти достижения, размещены макеты выпускающих удобрения заводов, введенных в строй в течение последних лет: суперфосфатный и сернокислотный завод в Наводарь, комбинат азотных удобрений в Пиатра Нямц, фабрика гранулированного нитрата аммония на химическом комбинате Фэгэраш.

Среди экспонатов этого сектора следует отметить:

— смешанные удобрения для овощей, фруктовых деревьев и плодов, выпускаемые заводом им. 9 Мая;

— обычный, гранулированный и аммонизированный суперфосфат кальция, выпускаемый заводом химических удобрений в Валя Кэлугэряска;

— обычный и гранулированный суперфосфат, выпускаемый суперфосфатным и сернокислотным заводом в Нэводарь;

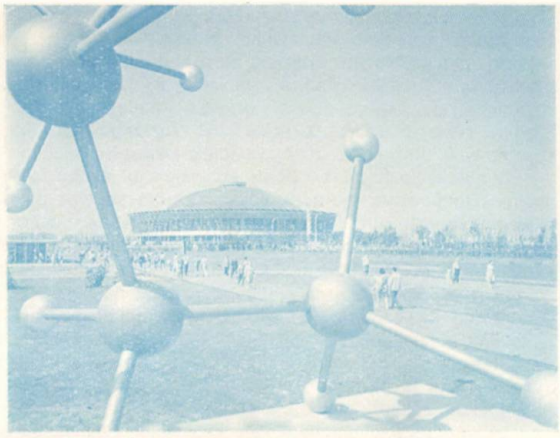
— аммиак и производные аммиака, выпускаемые химическим комбинатом Виктория;

— аммиак, гранулированный нитрат аммония и мочевина, выпускаемые комбинатом азотных удобрений в Пиатра Нямц;

— гранулированный нитрат аммония, нитро-известь и сульфат аммония, выпускаемые химическим комбинатом Фэгэраш.

На стендах агрохимического сектора весьма важное место занимают химические препараты для защиты растений. На одном из панно показаны успехи химической промышленности за последние четыре года в области производства этих продуктов. Выпуск фунгицидов увеличился за период 1959—1963 гг. в 1,5 раза, выпуск гербицидов в 4,9 раза, а инсектицидов — в 5,4 раза. Среди экспонатов, представленных химическим комбинатом Борзешть, химическими заводами Турда и заводом им. 9 Мая показаны:

— Препараты: Геклотокс, Дуплитокс, эмульгирующие концентраты, Дихлордон-натрий, Тирадин, Картофин, Росан, Антан, Розитан, Детокс, Криптодин, Альдотокс;



— Растворы инсектицидов Детексан, Депаратокс, Новитокс, Гортофор.

Все эти препараты были разработаны за годы народной власти.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

На стенде этого сектора показаны основные продукты, выпускаемые современными установками, сооруженными в течение последних лет, в том числе:

— едкий натр, твердый и в растворе, соляная кислота, хлористый кальций, гипохлорит натрия, хлорная известь, жидкий хлор, хлористый алюминий, выпускаемые химическим комбинатом Борзешть;

— едкий натр, хлористый кальций, гипохлорит натрия, карбид, бихромат натрия, соляная кислота, сульфат алюминия, аммонийные квасцы, выпускаемые химическим комбинатом Тырнэвень;

— серная кислота, сульфит натрия, а также фторосиликат натрия, выпускаемые суперфосфатным и сернокислотным заводом в Нэводарь;

— хлоросодовые продукты, выпускаемые химическим заводом в Турде;

— серная кислота, дымящаяся серная кислота, хлоросульфоновая кислота, бихромат натрия, хромовый ангидрид, сульфаты натрия, магния и цинка, а также отбеливающая глина, выпускаемые химико-металлургическом комбинатом в Бая-Маре;

— серная кислота, фторосиликат натрия, гексаметафосфат натрия, фосфат натрия, аммоний, соли для фосфатирования, пиросульфат натрия, калия, сульфат натрия и ронгалит, выпускаемые заводом в Валя Кэлугэряска;

— минеральные пигменты, выпускаемые химической фабрикой в Орэштие;

— содовые продукты: едкий натр, кальцинированная сода, бикарбонат натрия, силикат натрия, силикагель, выпускаемые содовыми заводами в Говоре и Окна Муреш.

Среди экспонатов показан макет содового завода в Говоре, сооруженного в 1960 году. Производственная мощность этого завода 90 000 т/год кальцинированной соды, 50 000 т/год тяжелой соды, 40 000 т/год едкого натра и 5 000 т/год силиката натрия.

Содовые продукты, вырабатываемые химической промышленностью нашей страны хорошо зарекомендовали себя за рубежом. За период 1959—1963 гг. экспорт кальцинированной соды увеличился в 6,5 раза, а едкого натра — в 3,4 раза. За тот же период экспорт карбида удвоился, а бихромата натрия увеличился в 7 раз.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

На стендах этого сектора показаны разнообразные продукты лако-красочной промышленности, выпускаемые фабриками Колор — Бухарест, Азур — Тимишоара, Поли-

колор — Галац и Трансильвания — Орадия, в том числе: масляные краски, масляные эмали, нитроцеллюлозные эмали, винацетовые краски, устойчивые на удар эмали, противокислотные эмали на основе хлор-каучука или сополимеров, шпаклевка, олифы, растворители и др. Кроме того на стендах показаны типографские краски и чернила, в широком ассортименте окрасок.

На расположенных среди экспонатов панно иллюстрируются цифровые данные, отражающие успехи румынской лакокрасочной промышленности: количество ассортиментов достигло 700, наименований, а их выпуск за период 1948—1963 гг. увеличился в 68 раз.

На этом стенде внимание посетителей привлекает значительное разнообразие сортиментов органических синтетических красителей для текстильной и кожевенной промышленности, промежуточных и вспомогательных продуктов для резиновой промышленности, выпускаемых фабриками Колором-Кодля и Жетика — Бухарест.

Тимишоарская химическая фабрика показывает вспомогательные продукты для текстильной, кожевенной промышленности, для пластмассовой и бумажной промышленности, а также моющие вещества для хозяйственного употребления, а Бухарестская фабрика СИН — жирные синтетические кислоты, синтетические дубители, вспомогательные продукты для текстильной, резиновой и кожевенной промышленности, себациновую кислоту для пластификаторов, а также гидрофобизирующие эмульсии для деревообрабатывающей промышленности. Питештская фабрика «Танантул» показывает экстракционные дубители, а Тимишоарская фабрика «Сольвентул» — бутанол, ацетон, сложные эфиры, фталевый ангидрид и другие промежуточные продукты органического синтеза. Фабрика «Синтеза» из Орадия показывает бензойную кислоту и производные, салициловую кислоту и производные.

НЕФТЕХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

На панно размещенном вблизи макета Сэвинештского завода синтетических волокон показано, что производство синтетических волокон и пряжи за период 1956—1963 гг. увеличилось на 803%. Из выпускаемой ныне продукции релоновых и мелановых волокон можно изготовить 4 миллиона кв. м шелковых тканей, 2,6 млн. трикотажных изделий, 16 млн. пар чулок и 60 млн. кв. м тканей. Среди экспонатов отмечаются моно- и полифильная пряжа, объемная пряжа, техническая жгутовая пряжа, сверхэластичная пряжа, техническая пряжа высокой вытяжки, волокна, бичевки, а также поликапролактамовые гранули.

Другим достижением нефтехимической румынской промышленности является Комбинат синтетического каучука и нефтехимических продуктов в Онешти, показывающий синтетический каучук бутадиенстиролового типа Каром 1500, получаемый полимеризацией в эмульсии, а также разнообразный ассортимент полистиролов, как например гранулированный полистирол для общего применения, различных цветов и оттенков, и прочный на удар полистирол в гранулах. Среди продуктов этого современного предприятия следует отметить также фенол и ацетон, получаемые нефтехимическими способами.

Химические заводы в Рышнове демонстрируют широкий ассортимент поливиниловых ацетатов, получаемых из ацетилена, вырабатываемого из газа метана, используемых в качестве клеящих веществ, а химический комбинат Виктория — клеящие вещества на основе мочевины, формальдегида и метанола, также вырабатываемых из газа метана.

Завод Карбосин — Копша Микэ показывает богатый ассортимент сажи, хорошо известный за рубежом (Метанекс Р, Карбонекс). Полиметакриловые смолы также демонстрируются заводом Карбосин.

Среди продуктов, получаемых нефтехимическим способом на химическом комбинате Борзешть, исходя из ацетилена, вырабатываемого электрокрекингом газа метана, установка которого демонстрируется в виде макета, следует отметить эмульсию полихлорвинила и надхлорвинил.

Химический завод Турда также демонстрирует полихлорвинил, а Плоештский завод детергентов — моющие препараты для домашнего обихода и промышленного использования, а также метилэтилкетон.

Бухарестский завод Данубиана и завод Виктория — Плоешть показывают широкий ассортимент автомобильных покрышек и камер для легковых машин, грузовиков, тракторов, автобусов и троллейбусов, заслуживших признание и за рубежом.

За период 1959—1963 гг. производство покрышек и камер увеличилось в 3 раза, а за период 1962—1963 гг. экспорт этих изделий возрос более чем в 4 раза.

ПАВИЛЬОН ПЛАСТМАССОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Этот павильон, сооруженный исключительно из пластмасс, является одним из наиболее посещаемых отделов выставки. Здесь показаны многочисленные предметы широкого потребления разнообразных привлекательных форм и цветов, выпускаемые фабриками перерабатывающими пластмассы, а также и ряд промышленных изделий.

Среди экспонатов показаны изделия из аминопласта, из бакелита и целлюлоида, вырабатываемые химическим комбинатом Фэгэраш, тепло- и звукоизолирующие материалы, выпускаемые химическим комбинатом Виктория, трубы и трубопроводы из полихлорвинила, а также полиэтиленовые флаконы и баллоны, изготовляемые Бухарестской и Ясской пластмассовыми фабриками, мягкие и твердые пенообразные материалы из полихлорвинила, выпускаемые пластмассовой фабрикой в Бузэу, а также детали из терможестких материалов для машиностроительной, электротехнической, текстильной промышленности, санитарная арматура, полистироловые листы и изделия, различные виды тары из терможестких или термопластичных пластмасс и др.

Оформление экспонатов и их разнообразие весьма наглядно иллюстрируют успехи румынской пластмассовой промышленности за последние годы, раскрывают неограниченные возможности применения этих изделий во всех секторах народного хозяйства и в домашнем обиходе.

ПАВИЛЬОН ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Сооруженный также из пластмасс, быть может как символ постепенной замены цветных металлов пластмассами, этот павильон иллюстрирует достижения промышленности цветных металлов Румынии за последние годы. Среди многочисленных экспонатов в виде слитков и проката, на демонстрируемых панно наглядно показаны достижения этого сектора. Так, производство цветных металлов, в целом, за период 1950—1963 гг. возросло на 540%. По основным элементам динамика производства за тот же период составила 381% по свинцу, 525% по цинку и 651% по меди.

В этом павильоне, наряду с металлами как таковыми, весьма важное место занимают производимые заводом Солекс сплавы, как например:

— цинковые, алюминиевые, медные и магниевые сплавы для литья, используемые при изготовлении ряда деталей в машиностроительной промышленности, для электротехнических приборов, изделий для широкого потребления и арматуры;

— антифрикционные сплавы типа белого металла и др.;

— медное литье для арматур;

— сплавы бронзы с оловом и бронзы с оловом и цинком, а также с оловом, цинком и свинцом, используемые для подшипников и арматуры.

★

Краткий перечень основных продуктов, выпускаемых румынской химической промышленностью, показанных на этой выставке, иллюстрирует многогранную роль химической промышленности в гармоничном развитии народного хозяйства и успехи, достигнутые в этой отрасли, основанной на комплексном использовании минерального и нефтехимического сырья, которым наша страна располагает в изобилии.

D. Leaua

Diminuarea conţinutului de plumb în matele de la topirea concentratelor plumbo-cuproase

La prelucrarea concentratelor complexe (plumbo-cuproase) prin procedeul pirometalurgic, topitura care colectează majoritatea cuprului conţinut în materia primă este mata. În mată cuprul se găseşte sub formă de sulfură de cupru (Cu_2S). Alături de sulfura de cupru se găsesc în cantităţi variabile, dar la valori relativ mari, sulfura de plumb (PbS) şi sulfura de fier (FeS). În cantităţi mai mici apare sulfura de zinc.

Extracţia cuprului din mată are loc prin prelucrarea acesteia la convertizoare unde se obţine cuprul negru (circa 98% Cu). Ceilalţi componenţi trec în diferite subproduse care trebuie reintroduse la fazele de aglomerare sau topire pentru extracţia metalelor utile.

Astfel, plumbul şi zincul trec în proporţie de 85—90% în gaze sub formă de oxizi, iar aceştia sînt reţinuţi în sistemele de filtrare prin care sînt trecute gazele înainte de evacuare în atmosferă. În alte ţări (şi în perspectiva apropiată la noile instalaţii din ţara noastră) gazele conţinînd SO_2 după filtrare sînt utilizate la fabricarea acidului sulfuric sau a sulfiţilor.

Consideraţii economice

Prafurile reţinute în sistemele de filtrare conţinînd circa 40% plumb şi 7—8% zinc se prelucrează (fie aşa cum rezultă, fie după o prealabilă peletizare) prin introducere la aglomerare sau mai recent prin metoda topirii cu reacţie în cuptoare rotative scurte — în vederea extracţiei plumbului.

Este evident că un conţinut ridicat de plumb în mată generează un volum mai mare de prafuri care trebuie prelucrate în vederea extracţiei plumbului, prelucrare care necesită cheltuieli suplimentare pe tona de metal produs finit.

Mai mult, atunci cînd sistemele de captare a prafurilor din gaze funcţionează defectuos, metalele conţinute în prafuri sînt eşapate o dată cu gazele, fiind iremediabil pierdute, impurificînd totodată atmosfera înconjurătoare.

Un conţinut de plumb mai redus în mată face ca extracţia acestui metal sub formă de plumb brut la faza de topire să fie în aceeaşi proporţie mai ridicată.

În acelaşi timp volumul de mată supus convertizării pentru aceeaşi cantitate de cupru brut este mai scăzut, rezultînd o scădere a operaţiei de convertizare, ducînd chiar la ridicarea randamentului de primă extracţie a cuprului la această fază.

Din cele cîteva consideraţii menţionate, apar evidente avantajele economice care decurg din reducerea conţinutului de plumb în mată.

Cauzele care duc la creşterea conţinutului de plumb în mată

Apariţia unei cantităţi ridicate de plumb în mată este rezultatul unei slabe desulfurări a concentratelor plumbo-cuproase la fazele de prăjire şi aglomerare. Datorită acestei cauze, în aglomeratul care urmează a fi prelucrat pe cuptorul cu cuvă rămîne multă sulfură de plumb. La topirea aglomeratului în cuptor cu cuvă, avînd în vedere atmosfera reducătoare cît şi celelalte condiţii de lucru, desulfurarea este destul de redusă — ajungînd în cel mai bun caz la 15—20% — astfel că circa 80% din sulfura de plumb aflată în aglomerat trece în mată.

O altă cauză a creşterii conţinutului de plumb în mată este apariţia sulfatului de plumb în aglomeratul supus topirii. Este cunoscut faptul că bioxidul de sulf în prezenţa oxidului de fier (Fe_2O_3), prezent în amestecul supus aglomerării, este convertit la SO_3, care în prezenţa oxizilor metalici trece în sulfaţi [1,2].

În procesul de topire a aglomeratului pe cuptorul cu cuvă sulfatul de plumb se descompune la sulfură de plumb:

$$PbSO_4 + 4CO \rightarrow PbS + 4CO_2 \quad [3]$$

sau:

$$PbSO_4 + 4C \rightarrow PbS + 4CO \quad [3]$$

Sulfura de plumb rezultată în majoritate trece tot în mată.

Căile de reducere a conţinutului de plumb în mată

În situaţia în care aglomeratul de concentrate plumbo-cuproase are un conţinut ridicat de sulfură şi sulfat de plumb, se poate acţiona în sensul scăderii conţinutului de plumb în mată prin adaos de fier în şarja cuptorului de topire.

Acest adaos are la bază faptul că la temperaturi de peste 500°C, fierul reacţionează uşor cu sulful din sulfuri, în cazul nostru scoţînd plumbul din sulfura de plumb:

$$PbS + Fe \rightarrow Pb + FeS \quad [3]$$

În şarja cuptorului de topire fierul se adaugă sub formă de şpan sau alte deşeuri. Sulfura de fier formată trece în mată. Procedeul nu este însă economic, deoarece creşte cantitatea de fier în sistemul de prelucrare a concentratelor, ceea ce atrage după sine un volum mai mare de zgură şi, în consecinţă, creşterea volumului de cheltuieli la acelaşi volum de concentrate introduse în prelucrare.

După alt procedeu, adaosul de deşeuri de cupru în şarja cuptorului de topire, care acţionează similar fierului, duce la reducerea conţinutului de plumb în mată:

$$PbS + 2Cu \rightarrow Pb + Cu_2S$$

Şi acest procedeu are dezavantaje economice.

Orice deşeu de cupru poate fi introdus pentru recuperare la o fază mult mai apropiată de obţinerea cuprului tehnic, respectiv la prerafinare sau în cel mai rău caz la convertizare. Trecerea sub formă de sulfură de cupru a unei cantităţi de cupru o dată extrasă din concentrate apare desigur ca neeconomică.

Metodele amintite pot fi înlocuite printr-un alt procedeu care constă în adaosul fondanţilor necesari zgurificării fierului din concentrate, la faza de aglomerare. Fondanţii necesari sînt calcarul şi nisipul cuarţos.

Tabela 1

Nr. crt.	Pb total, %	Din care sub formă de:			CaO
		PbO, %	PbS , %	$PbSO_4$, %	
1	24,3	5,8	9,5	6,2	3,6
2	22,6	4,2	9,0	6,2	3,5
3	22,5	4,8	9,3	7,4	3,6
4	24,6	5,1	9,7	7,6	3,4
5	24,6	5,6	11,2	5,8	3,2

Tabela 2

Nr. crt.	Pb total, %	Din care sub formă de:				CaS
		PbO, %	PbS, %	$PbSO_4$,%	$PbO.SiO_2$, %	
1	24,5	11,0	3,5	3,8	6,1	2,7
2	23,5	10,6	3,5	3,4	6,0	2,8
3	23,1	7,5	4,7	2,0	8,5	3,1
4	25,5	12,0	4,3	3,2	6,2	3,1
5	25,0	10,0	3,8	3,1	7,0	2,7

Tabela 3

Nr. crt.	Pb total, %	Din care sub formă de:		Cu	S
		PbS	Pb liber		
1	10,8	4,8	5,1	20,1	22,2
2	11,8	6,2	4,3	19,3	21,2
3	11,4	6,2	4,5	20,7	22,2
4	12,5	8,0	4,2	18,3	22,9
5	9,2	6,1	2,6	25,4	23,2

Procesul de aglomerare decurge la temperatura de 780—900°C. La temperatura de 900°C carbonatul de calciu se descompune în CO_2 și CaO.

În prezența oxidului de calciu și a regimului de temperatură la care se desfășoară procesul de aglomerare, sulfatul de plumb trece în sulfat de calciu și oxid de plumb:

$$PbSO_4 + CaO \rightarrow CaSO_4 + PbO \quad [2, 3]$$

De asemenea, sulfura de plumb în prezența oxidului de calciu trece în sulfură de calciu și oxid de plumb:

$$PbS + CaO \rightarrow CaS + PbO \quad [2, 3]$$

În felul acesta, adaosul de calcar la faza de aglomerare face posibilă trecerea sulfatului și sulfurii de plumb în sulfat, respectiv sulfură de calciu, diminuînd în final conținutul de plumb în mată. Oxizii de plumb rezultați în reacțiile menționate alături de bioxidul de siliciu formează silicații de plumb care în faza de topire se reduc la plumb metalic, iar bioxidul de siliciu zgurifică fierul.

În încercările efectuate s-au utilizat mai multe sorturi de calcar (sorturi granulometrice), rezultatele cele mai bune dîndule calcarul cu o granulație cît mai mică.

Pentru evitarea cheltuielilor privind măcinarea calcarului s-a utilizat carbonatul de calciu rezultat în procesul de caustificare în industria sodei. Pe lîngă finețe avansată, acest calcar are și umiditate corespunzătoare, care înlătură degajările de praf.

Adaosul de calcar în amestecul supus aglomerării se face direct în silozurile de dozare, de unde prin intermediul benzilor și a tamburului-amestecător se dispersează omogen în toată masa amestecului.

Adăugînd în șarja supusă aglomerării calcar în proporție de 3,5—4% exprimat în CaO s-a obținut compoziția amestecului din tabela 1.

Aglomeratul rezultat din prelucrarea acestor amestecuri a avut compoziția arătată în tabela 2.

Din tabelele 1 și 2 rezultă că sulfura de plumb în aglomerat scade la aproximativ 1/3 față de amestec, pe baza desulfurării care are loc în procesul de aglomerare cît și a reacției de schimb între oxidul de calciu și sulfura de plumb.

Sulfatul de plumb se reduce la aproximativ jumătate, ca urmare a trecerii sub formă de sulfat de calciu în prezența oxidului de calciu.

La topirea aglomeratului în cuptorul cu cuvă s-au obținut mate care au compoziția din tabela 3.

Fără adaosul de calcar în perioadele anterioare, pe aceleași aparate de aglomerare și în aceleași cuptoare cu cuvă conținutul de plumb în mată este cuprins între 18 și 22%. Utilizîndu-se adaosul de calcar se poate conta pe o reducere cu 40% a conținutului de plumb în mată.

Concluzii

S-au verificat în practică indicațiile din literatura de specialitate legate de avantajele adaosului de calcar la faza de aglomerare.

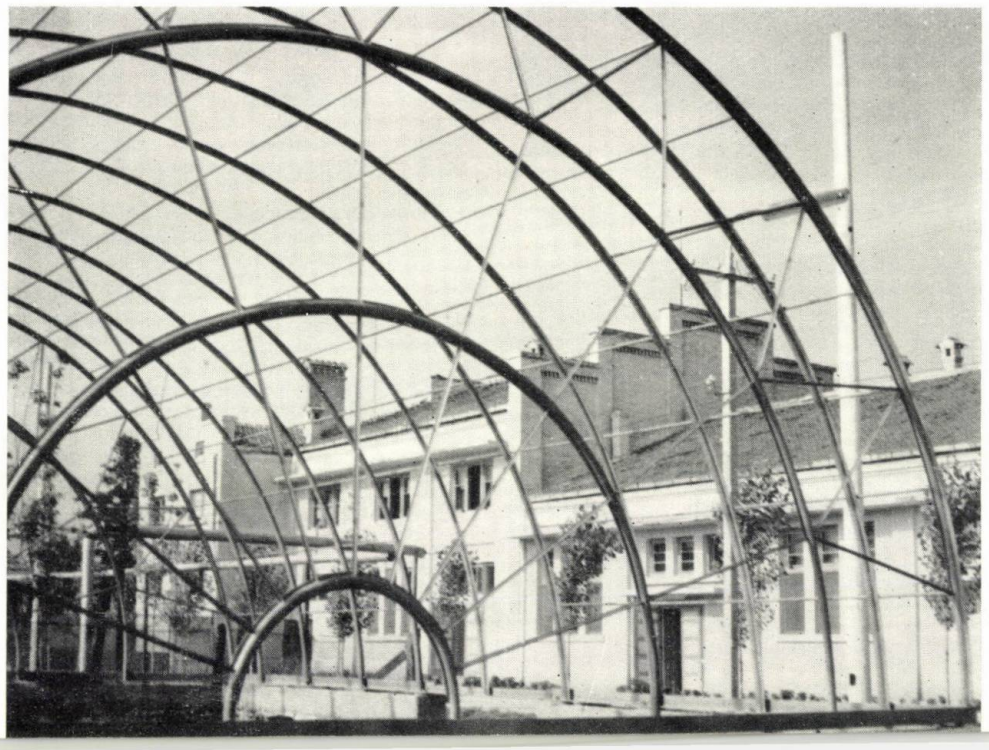
Calcarul care dă cele mai bune rezultate este cel de la caustificare, avînd avantajul unei finețe avansate (fără cheltuieli de măcinare) și o umiditate corespunzătoare.

Adaosul de calcar la aglomerare face să se obțină un aglomerat omogen — autofondant —, care are avantajul creșterii productivității cuptoarelor de topire cu cuvă.

Bibliografie

1. Diev, Gofnian. Metalurghiia svința i ținka. Metallurghizdat, Moscova, 1961.
2. *** Metalurgia metalelor neferoase, Editura tehnică, București, 1955
3. *** Metalurgia metalelor neferoase, Editura tehnică, București, 1962

Un aspect de la Fabrica de utilaj-Făgăraș.



J. Herşcovici, T. Bota, I. Gagel, M. Duvalma, D. Sireteanu şi Rodica Zissu

VALORIFICAREA COMPLEXĂ A ACETONEI

SINTEZA DIZOLVANŢILOR MEDII

Obţinerea acetonei este un exemplu pentru caracterul dinamic al tehnologiei organice, atît sub aspectul volumului producţiei cît şi al căilor de sinteză. Producţia mondială de acetonă s-a triplat aproximativ în ultimii 15 ani, în special prin intrarea în practica industrială a unor noi metode.

Pentru producerea acetonei stau la dispoziţie o serie de procedee a căror economicitate relativă depinde de condiţiile locale, de volumul şi caracterul producţiei. Aceste procedee (excluzînd pe cele depăşite) sînt:

1. Dehidrogenarea alcoolului izopropilic obţinut din propilenă:

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-CHOH-CH_3 \rightarrow \rightarrow CH_3-CO-CH_3 + H_2 \quad (1)$$

2. Oxidarea parţială a amestecurilor propan-butan, la care acetona reprezintă circa 15% din produşi.

3. De la acetaldehida obţinută din acetilenă:

$$CH\equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3-CHO \quad (2)$$

$$2CH_3-CHO + H_2O \rightarrow CH_3-CO-CH_3 + CO_2 + 2H_2O \quad (3)$$

4. Fermentativ, împreună cu butanolul, din melase sau porumb.

5. La fabricarea fenolului din izopropilbenzen apar însemnate cantităţi de acetonă (0,6 t/t):

$$C_6H_6 + CH_3-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}OOH \rightarrow CH_3-CO-CH_3 + C_6H_5OH \quad (4)$$

6. Recent a intrat în experimentare industrială oxidarea directă a propilenei cu oxigen (aer) în prezenţa catalizatorilor de paladiu [1], asemănător procedeului aplicat la acetaldehidă.

7. Sinteza petrochimică a apei oxigenate de la alcool izopropilic, cuplată eventual cu producţia de glicerină, dă, de asemenea, ca subprodus acetona (1,5 t/t, respectiv 1,2 t/t la glicerină).

Creşterea producţiei de acetonă se face în prezent în special prin intrarea în funcţiune a noi capacităţi de producţie de fenol-acetonă, după cum rezultă din tabela 1.

Dezvoltarea intensivă pe plan mondial a producţiei de fenol din izopropilbenzen a creat în unele ţări (S.U.A., Franţa, Italia)

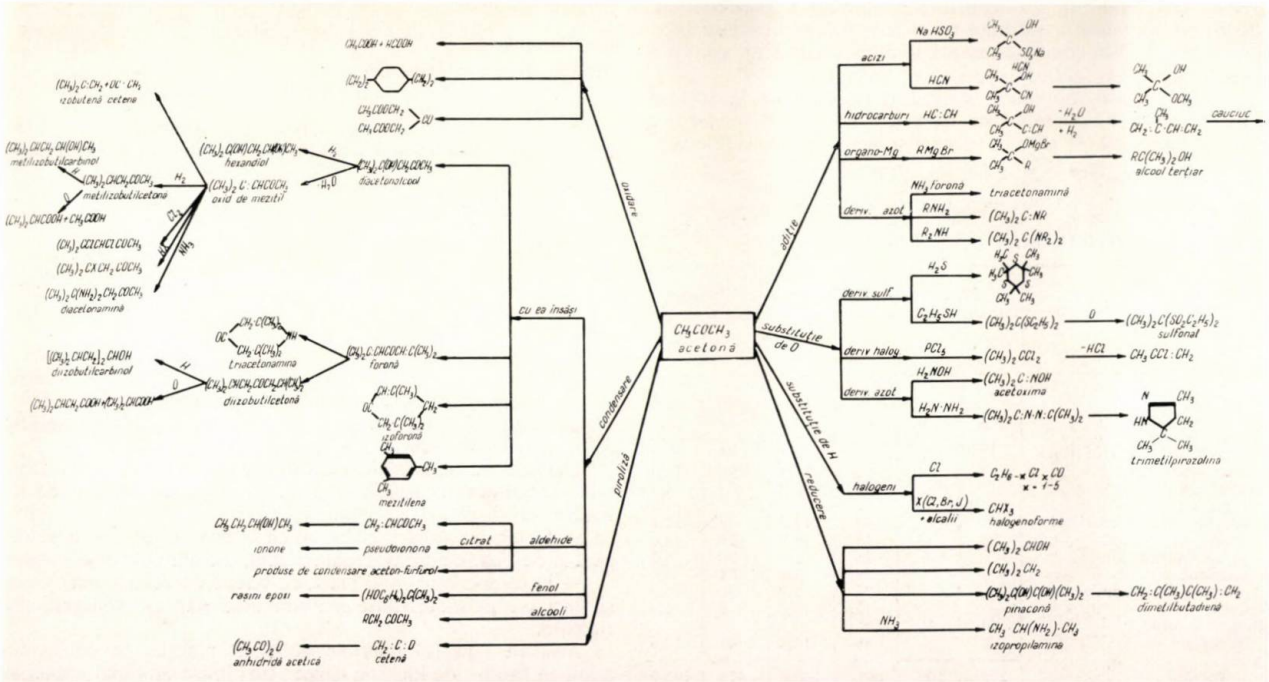


Fig. 1. Chimia acetonei.

Tabela 1

CAPACITĂŢI DE PRODUCŢIE PENTRU ACETONĂ ÎN S.U.A. [2]

Procedeu	1962		1963	
	t	%	t	%
Alcool izopropilic	394 600	80	394 600	72
Izopropilbenzen	60 261	12	114 761	21
Fermentativ	22 680	5	22 680	4
Oxidarea gazelor petroliere lichefiate	15 870	3	15 870	3

mari disponibilităţi de acetonă, ajungîndu-se la stocuri greu de lichidat şi la scăderea preţurilor. Producţia actuală a S.U.A. nu reprezintă decît circa 70% din capacitatea de producţie.

Consecinţele acestei situaţii au fost duble. Pe de o parte s-a făcut simţită o anumită presiune asupra procedeului izopropilbenzen, manifestată prin apariţia procedeului Dow, bazat pe toluen, şi, pe de altă parte, creşterea interesului acordat vechilor procedee Raschig şi prin clorurare. Se fac cercetări pentru rezolvarea industrială a oxidării directe a benzenului. Pe de altă parte, s-au intensificat eforturile pentru valorificarea chimică a acetonei.

Din întreaga cantitate de acetonă produsă, doar 30—35% se utilizează ca atare, în special în formularea diverselor lacuri, ca dizolvant pentru răşini vinilice şi acetat de celuloză şi pentru acetilenă. Pentru acest tip de utilizare nu se prevede decît o creştere relativ limitată, legată de răspîndirea mai largă a răşinilor vinilice. Cea mai mare parte din acetonă, căreia i se adaugă şi cea care rezultă obligatoriu de la fabricarea fenolului, trebuie transformată chimic.

Chimia acetonei este complexă, gama substanţelor care se pot prepara de la ea fiind foarte largă (fig. 1). Cu toate acestea, doar un număr relativ mic de substanţe se fabrică în tonaje semnificative.

Principala grupă este cea a dizolvanţilor cu punct de fierbere mediu, rezultaţi prin condensarea aldolică şi transformarea chimică ulterioară: diacetonalcoolul, oxidul de mesilil, metilizobutilcetona, metilizobutilcarbinolul, hexilenglicolul. Folosiţi în special ca dizolvanţi pentru diverse materiale plastice şi răşini sintetice, aceste substanţe găsesc, de asemenea, utilizare ca agenţi de extracţie. În domeniul sintezei polimerilor, doar doi derivaţi ai acetonei se produc pe scară industrială: acetoncianhidrina, intermediar în sinteza acidului metacrilic şi a metacrilatului de metil, şi 4,4'-izopropilidendifenolul (Bisfenol A, Dian), componentă a răşinilor epoxidice şi a policarbonaţilor. Alţi bisfenoli (din condensarea acetonei cu *o*-crezolul, cu *o*-izopropilfenolul) se fabrică în mici cantităţi.

Printre primii monomeri sintetizaţi pornind de la acetonă a fost izoprenul. Recent a fost elaborată o variantă modernă a reacţiei Favorski, în care condensarea acetonei cu acetilena se realizează în amoniac lichid, la 20 at, în prezenţă de cantităţi catalitice de amiduri sau alte substanţe [3]. Totuşi, procedeul nu a fost încă industrializat, preţul de cost, ridicat datorită acetilenei, nefiind comparabil cu cel al izoprenului din hidrocarburi C_5 (izopentan, izoamilene) sau din izobutilenă-formaldehidă.

În tonaje relativ mici se mai fabrică şi alţi cîţiva derivaţi de acetonă cu utilizări restrînse ca dizolvanţi (forona, izoforona şi diizobutilcetona), intermediari în sinteza organică (cetena, izopropilamina, acetilacetona). Nu au găsit încă domenii de utilizare numeroase alte substanţe rezultate din chimizarea acetonei fie prin procedee clasice, fie prin variante moderne, cum sînt alcoolii, diolii, eterii etc. — acetilenici, obţinuţi prin condensarea Favorski — şi derivaţii lor, oferiţi recent în cantităţi experimentale.

În tabela 2 sînt prezentate evoluţia şi previziunile asupra utilizării acetonei în S.U.A. [4].

Din datele tabelei 2 rezultă scăderea cantităţii acetonei utilizate ca atare de la 33 la 25%; cea mai mare parte din acetonă — exportul avînd un rol neînsemnat — este chimizată. În prezent, produsul fabricat în cel mai mare tonaj este metilizobutilcetona (circa 20% din întreaga cantitate de acetonă); pentru anul 1968 se prevede o creştere de peste 10%. Creşterea cea mai mare va reveni metacrilatului de metil şi bisfenolului A, a căror cantitate va trece de la 17,3% în prezent la 23,6% în anul 1968, reprezentînd cea mai mare parte din sporul de producţie estimat pînă în anul 1968. Deşi acest spor se pare să fie de circa 20%, subutilizarea capacităţilor de producţie pentru acetonă în S.U.A. se va menţine şi chiar se va accentua, ca urmare a intrării în funcţiune de noi instalaţii de fenolacetonă.

În prezent ţara noastră dispune de o linie de producţie modernă de acetonă, cu bune posibilităţi şi perspective de dezolvare atît prin potenţialul de propilenă în creştere cît şi prin construirea unor noi instalaţii de fenol din izopropilbenzen. Chimizarea acetonei cuprinde în prezent doar metacrilatul de metil şi bisfenolul A.

În Institutul de cercetări chimice şi la Uzina ICECHIM a fost pusă la punct obţinerea dizolvanţilor cu punct de fierbere mediu — diacetonalcool, oxid de mesitil, metilizobutilcetonă, metilizobutilcarbinol. După cum s-a arătat, substanţele enumerate constituie în prezent principala cale de chimizare a acetonei. În acest fel se pune la dispoziţia industriei o gamă de dizolvanţi cu excelente proprietăţi, cu largi utilizări în diverse domenii, creîndu-se în acelaşi timp premisele valorificării superioare a excedentului de acetonă.

Deşi principalul produs este metilizobutilcetona, a fost preferată fabricarea ei cu izolarea fiecărui intermediar, aceştia avînd domenii individuale de întrebuinţare.

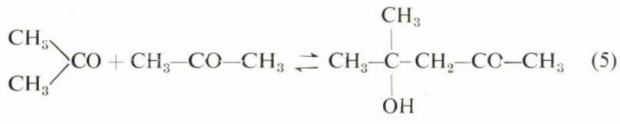
Tabela 2

UTILIZĂRILE ACETONEI ÎN S.U.A.

	1956		1963		1968	
	mii t	%	mii t	%	mii t	%
Metilizobutilcetonă			79	19,6	88	18,4
Metilizobutilcarbinol	82	30	25	6,3	25	5,2
Diacetonalcool, oxid de mesitil, foronă, izoforonă	14	5	35	8,7	44	9,2
Metacrilat de metil	44	16	61	15,1	90	18,8
Bisfenol A			9	2,2	23	4,8
ca atare:						
vopsele, lacuri, emailuri			45	11,2	48	10,1
acetat de celuloză	91	33	19	4,7	19	4,0
răşini vinilice			21	5,2	30	6,3
acetilenă			19	4,7	21	4,4
produse farmaceutice			21	5,2	30	6,3
Export			9	2,2	9	1,9
Diverse (cetenă, cloroform etc.)	44	16	58	14,9	49	10,6
Total	275	100	401	100,0	476	100,0

Sinteza diacetonalcoolului

Sinteza diacetonalcoolului comportă condensarea aldolică în cataliză bazică a două molecule de acetonă, conform reacţiei:



$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + CH_3{-}CO{-}CH_3 \rightleftarrows CH_3{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 \qquad (5)$$

Reacţia de formare este reversibilă; variaţia inegală cu temperatura a vitezelor celor două reacţii opuse duce la scăderea concentraţiei de diacetonalcool de echilibru pe măsura ridicării temperaturii [5] (fig. 2). După date experimentale reacţia este slab exotermă — circa 3,5 kcal/mol.

Deplasarea echilibrului cu temperatura condiţionează domeniul de temperatură preferat pentru efectuarea reacţiei. Se pot realiza două feluri de condiţii:

— la temperaturi mai înalte, cu viteza de reacţie mai ridicată şi cu productivitatea mai ridicată, dar cu conversii scăzute;

— la temperaturi mai joase, cu viteză de reacţie mai redusă şi deci cu productivitate mai scăzută, dar cu conversii mai ridicate.

Analiza bilanţului termic global al reacţiei de condensare arată că modul de lucru la temperaturi joase este mai avantajos. În figura 3, în ordonată se dau rapoartele de recirculare acetonă/

diacetonalcool pentru producerea unui kg diacetonalcool, iar în abscisă — kcal necesare pentru producerea unui kg diacetonalcool. Scara suplimentară *B* dă raportul de recirculare şi cantitatea de căldură necesară în condiţii reale, în care nu este atins echilibrul.

Punctele de pe curba de corelare *A* se obţin prin unirea punctului de temperatură de lucru de pe curba *C* cu punctul determinat pe curba *B*. Se poate observa uşor că este avantajos lucrul la temperaturi joase. La 3,5°C, cantitatea de căldură totală necesară pentru îndepărtarea acetonei în scopul obţinerii unui kg diacetonalcool este de 626 kcal, în timp ce la 25°C este de 1 275 kcal, datorită creşterii raportului de recirculare de la 4,0 la 9,0. Cantitatea de frig necesară pentru a aduce acetona de la temperatura ambiantă la 3,5°C este mică — circa 50 kcal — faţă de diferenţa arătată. Construcţia simplă a reactorului de condensare face ca scăderea productivităţii să afecteze foarte puţin costul utilajului, compensat de altfel de scăderea dimensiunilor utilajelor de distilare prin reducerea reciclării. În acelaşi sens acţionează şi coborîrea vitezei volumare, după cum rezultă din tabela 3.

Tabela 3

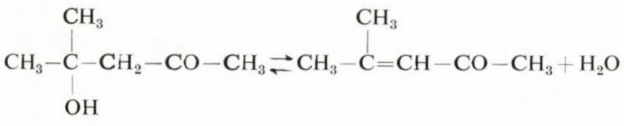
INFLUENŢA TEMPERATURII ŞI VITEZEI VOLUMARE

Viteza volumară	Conversia, %		Productivitatea, kg diacetonalcool/kg catalizator/h	
	5°C	18°C	5°C	18°C
1,50	8,5	7,5	0,220	0,180
0,75	12,4	10,2	0,199	0,163
0,50	14,8	11,5	0,119	0,092

Materia primă pentru prepararea catalizatorului este varul gras industrial STAS 254—60 tip I sau II. Tehnologia de preparare comportă următoarele faze: mărunţire, topire în suspensie cu concentraţie mică, strecurare, filtrare, extrudere, uscare. Acest catalizator a fost ales după experimentarea unui mare număr de catalizatori: pe bază de hidroxid de calciu calcinat la 600°C, pe bază de hidroxid de calciu şi fier, pe bază de hidroxid de calciu şi ciment refractar expandaţi cu aluminiu etc., diferiţi nu numai prin compoziţie, ci şi prin variante preparative. Experimentările au arătat că un catalizator pe bază de hidroxid de calciu — cum este cel ales — cu performanţe ridicate, cu viaţă suficient de lungă (peste 1 000 de ore), cu tehnologie de preparare simplă şi cu proprietăţi fizico-mecanice satisfăcătoare este de preferat unui catalizator de tipul var-ciment, superior din punct de vedere mecanic, regenerabil (într-o instalaţie-anexă), dar cu o tehnologie de preparare mai pretenţioasă şi cu performanţe mai ridicate. Cu toată simplitatea sa, respectarea întocmai a tehnologiei de preparare a catalizatorului este hotărîtoare pentru asigurarea performanţelor ridicate. Astfel, conţinutul în apă al pastei de var, supusă extruderii, condiţionează nu numai viscozitatea pastei, ci şi proprietăţile catalizatorului, influenţînd mărimea suprafeţei specifice. Umiditatea finală a catalizatorului, respectiv timpul de uscare, determină durata perioadei de intrare în regim pînă la hidratarea de echilibru cu apa adusă de acetonă.

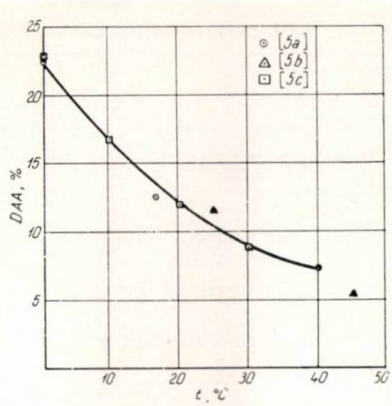
Sinteza oxidului de mesitil

Prin deshidratarea diacetonalcoolului se fomează oxidul de mesitil (4-metil-3-penten-2-onă):



Oxidul de mesitil se poate obţine şi direct din acetonă folosind carbidul drept agent de deshidratare (cu degajare de acetilenă) sau cu catalizatori, hidroxid de potasiu la 100°C [6] sau oxizi de zinc şi zirconiu [7]. Se formează, însă, cantităţi importante de produşi secundari: izoforonă, foronă, cetone superioare,

Fig. 2. Variaţia concentraţiei de echilibru a diacetonalcoolului cu temperatura.



mesitilenă. Se preferă ca atare sinteza din diacetonalcool, folosind drept catalizator acizi (sulfuric, fosforic, oxalic) sau sărurile acide, ca sulfatul acid de sodiu în proporţii de la 0,05% la cîteva procente şi la temperaturi între 85 şi 130°C. Pentru evitarea unor dezavantaje — alimentarea continuă cu soluţii acide, operaţii de neutralizare etc. — în instalaţia-pilot a fost pusă la punct o variantă originală a unor procedee moderne, cu pat fix de catalizator acid de concentraţie scăzută. Oxidul de mesitil este eliminat pe măsură ce se formează ca azeotrop cu apa, acest lucru realizîndu-se prin introducerea în sistem a unui reflux suplimentar de apă şi recircularea unor porţiuni de oxid de mesitil. Necesitatea refluxului suplimentar de apă derivă din faptul că din bilanţul de materiale rezultă o cantitate de apă prea mică pentru a compensa necesarul cerut de compoziţia azeotropică oxid de mesitil-apă (65,2—34,8%).

Parametrii care controlează reacţia de deshidratare sînt temperatura, concentraţia de acid şi viteza volumară. Pentru soluţia tehnologică aleasă a fost necesară studierea influenţei concentraţiei de acid pentru determinarea limitei optime pentru care cantitatea de produse secundare nu este prea mare la o viteză de reacţie satisfăcătoare şi vitezei volumare pentru stabilirea productivităţii maxime la o concentraţie dată. Parametrul temperatură nu are un grad de libertate datorită fenomenelor fizice care însoţesc procesul chimic şi care îl fixează între limitele: inferioară, punct de fierbere azeotrop oxid de mesitil-apă 91,8°C, şi superioară, punct de fierbere azeotrop diacetonalcool-apă 99,6°C.

În reacţia de deshidratare a diacetonalcoolului, alături de oxidul de mesitil se formează — ca rezultat al izomerizării de

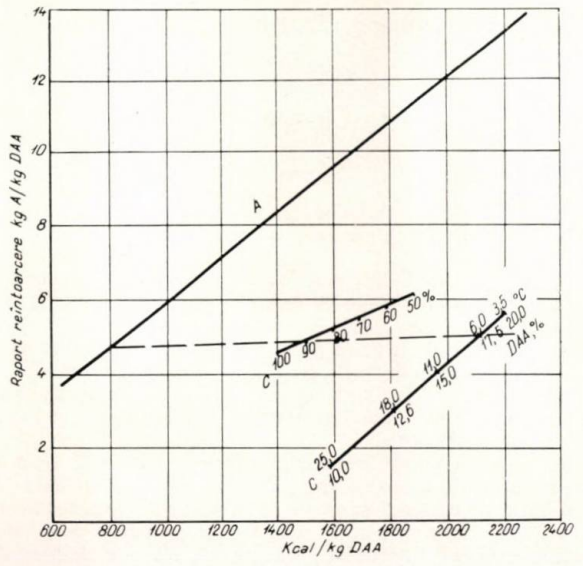


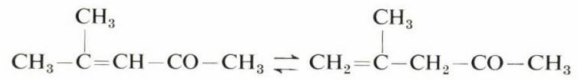
Fig. 3. Nomograma consumului de căldură la producerea diaceton alcoolului.

Tabela 4

COMPOZIȚIA OXIDULUI DE MESITIL BRUT

Component	Experiență		
Oxid de mesitil	89,42	89,90	89,94
Oxid de izomesitil	6,64	6,10	6,06
Diacetonalcool	0,84	0,88	0,94
Acetonă	2,75	2,86	2,63
Apă	0,27	0,20	0,33
Compuși cu p.f. inferior	0,03	0,02	0,04
Compuși cu p.f. superior	0,05	0,04	0,06

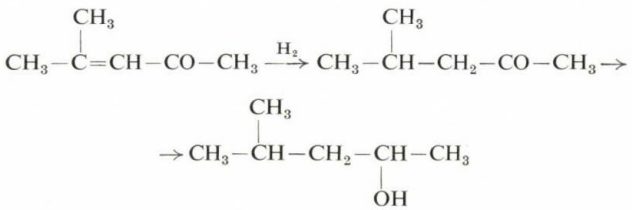
echilibru în cataliză acidă a dublei legături — și oxid de izomesitil:



a cărui concentrație de echilibru este de 9%. Avînd proprietăți asemănătoare [8] oxidul de izomesitil nu influențează nici proprietățile de dizolvant și nici reacția de hidrogenare. Analizele cromatografice ale produsului de reacție au indicat prezența ambelor substanțe, precum și o ușoară descompunere (circa 1%) a diacetonalcoolului la acetonă (tabela 4).

Sinteza metilizobutilcetonei și a metilizobutilcarbinolului

Hidrogenarea oxidului de mesitil se face în fază de vapori, la presiune atmosferică, în prezența unui catalizator de nichel depus pe diatomită. Ca de obicei, în cazul catalizatorilor metalici [9], suportul nu este inert, influențînd desfășurarea reacției nu numai prin mărimea suprafeței specifice și a distribuției porilor, ci și prin natura sa chimică. Sub acest aspect, în cazul de față, diatomita este superioară pietrei ponce. Un efect suplimentar a fost obținut prin introducerea în compoziția catalizatorului, pe lîngă diatomită, de noi componenți cu rol de promotori. Fenomenul se datorește adsorbției substanței organice pe centri diferiți decît aceia pe care are loc hidrogenarea, pe suprafața catalizatorului avînd loc migrarea intermediarilor reactivi. Promotorul introdus creează o concentrație suplimentară de astfel de centri, mărind activitatea catalizatorului. Un efect similar se constată la amestecarea catalizatorului de Pt/SiO_2 cu Al_2O_3 [10]. Catalizatorul promotat este superior ca activitate celui nepromotat; ridicarea activității se manifestă, însă, și prin scăderea selectivității, cu formare de metilizobutilcarbinol, produsul de hidrogenare a metilizobutilcetonei:



Metilizobutilcarbinolul se separă ușor de produsul principal de reacție și, avînd numeroase utilizări, formarea sa nu deranjează.

Conversiile la hidrogenare sînt de 98—99%; intrarea în regim constă dintr-o treptată reducere a activității, în special a formării de carbinol, pînă la un palier de activitate constantă care s-a menținut ca atare peste 800 de ore. Astfel, reducerea activității corespunde unei creșteri a selectivității (tabela 5).

Catalizatorul este foarte robust, șocurile de temperatură sau întreruperi în funcționare cu păstrare în atmosferă inertă neinfluențîndu-i activitatea.

În aceste condiții materialul conține circa 1% oxid de mesitil, urme de acetonă, apă și 2—10% metilizobutilcarbinol. Cantitatea de carbinol se poate reduce prin mărirea încărcării. O parte din acetona conținută în oxidul de mesitil este hidrogenată la alcool izopropilic. Mai au loc anumite deshidratări ale carbinolului și ale diacetonalcoolului prezent în oxidul de mesitil, cu formare de mici cantități de apă. Din reziduurile

Tabela 5

COMPORTAREA CATALIZATORULUI DE HIDROGENARE

Temperatura 170°C, raport molar hidrogen: oxid de mesitil 1,6; încărcare aproximativ 1 l oxid de mesitil/l catalizator/h

Timp, h	Compoziția produsului de reacție				
	metilizobutilcetonă	oxid de mesitil	metilizobutilcarbinol	compuși cu p.f. > MIBC	compuși cu p.f. < MIBC
14	57,58	2,79	38,85	0,62	—
23	80,15	0,78	16,06	1,01	—
100	91,38	0,05	6,30	0,59	0,15
185	94,51	1,47	2,51	0,49	0,14

distilării metilizobutilcetonei au fost puse în evidență și izolate forona, izoforona și diizobutilcetona, produse secundare ale condensărilor și hidrogenării.

Instalația-pilot

Instalația pentru obținerea metilizobutilcetonei este redată în figura 4.

Acetona din rezervorul de depozit este transvazată periodic într-un vas de măsură *1* din care, cu un debit controlat de un rotametru este împinsă de către o pompă periferială *2* spre turnurile de reacție. În amontele reactoarelor acetona parcurge țevile unui schimbător *3* cu solă după care, adusă la temperatură de lucru, intră în baza turnurilor de reacție *4*. Pentru a obține cît mai multe informații experimentale, legăturile tehnologice dintre reactoare au fost făcute astfel încît ele să poată lucra în toate combinațiile de serie și ordine posibile. Turnurile de reacție sînt prevăzute cu manta de răcire cu circulație de solă. De aici materialul rezultat din reacție (14—16% DAA) este trimis printr-un preîncălzitor *5* spre o coloană de preconcentrare atmosferică *6*.

Acetona separată în capul coloanei reintră în ciclul primar de condensare, fiind returnată la vasul de măsură *1*. Produsul preconcentrat (70—75% DAA) deversează din refierbător într-unul din vasele de măsură *9*, de unde periodic se pompează la instalația discontinuă de concentrare în vid *16*. Diacetonalcoolul (92—95%) obținut ca produs rezidual după recuperarea acetonei reprezintă materia primă pentru sinteza oxidului de mesitil.

Instalația de deshidratare *25* este alimentată prin cădere liberă cu diacetonalcool dintr-un vas de măsură cu debit controlat de un rotametru cu diacetonalcool în partea inferioară. Instalația este înzestrată cu un reactor tip schimbător de căldură, cuplat cu o coloană de distilare. Catalizatorul de deshidratare H_2SO_4 se introduce în reactor, și concentrația lui este controlată și menținută prin aporturi periodice de acid concentrat. Din reactor, la care aportul de căldură se face cu vapori de glicol-apă, vaporii de azeotrop după ce parcurg coloana sînt condensați în schimbătorul *27*, și produsul este trecut la un separator *28*. Din stratul apă, o parte se dă reflux coloanei în partea superioară, pentru a completa necesarul de apă cerut de proporțiile azeotropice, OM-apă, care rezultă deficitar în apa din reacție. Stratul organic se supune unei rectificări pe coloana discontinuă *32*, iar oxidul de mesitil (99,0%) este trecut la hidrogenare.

Instalația de hidrogenare este alimentată cu H_2 dintr-un gazometru *51*, în care, cu ajutorul clopotului, se realizează o ușoară suprapresiune. Oxidul de mesitil se alimentează dintr-un vas de măsură *37*, dispus la o înălțime corespunzătoare, printr-un rotametru la un evaporator total *39*, unde în contracurent întîlnește hidrogenul. Amestecul gazos trece în partea superioară a reactorului tip schimbător de căldură *41* dispus vertical. În țevi se dispune catalizatorul de nichel, iar în manta se găsește un amestec glicol-apă pentru preluarea căldurii de reacție.

Circuitul agentului purtător cuprinde un condensator de unde, sub formă de lichid, este reîntors în spațiul dintre țevi al reactorului *41*. După reacție, MIBC este condensat în răcitorul *43*, și după separarea hidrogenului materialul este trimis la rezervele de depozit. Materialul mai este supus unei rectificări, în scopul obținerii caracteristicilor de calitate impuse, pe coloana discontinuă *48*.

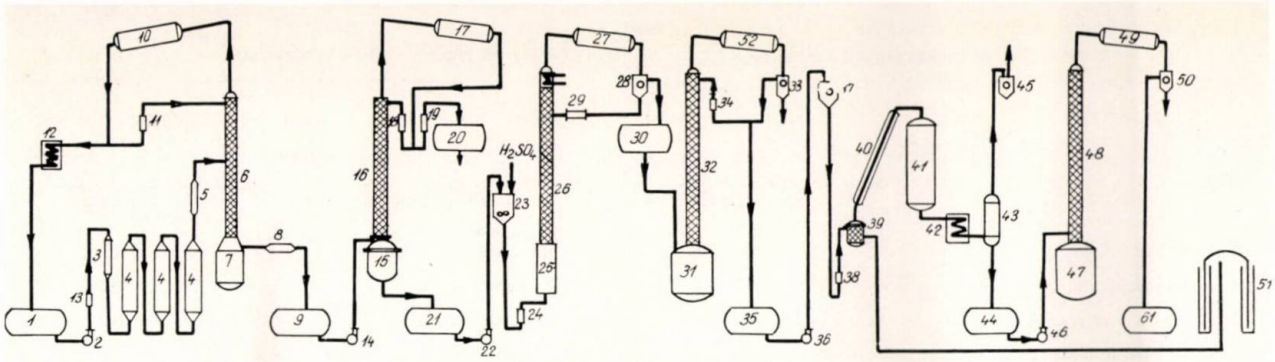


Fig. 4. Schema instalației de preparare a metilizobutilcetonei din acetonă: *1* — vas de măsură pentru acetonă; *2* — pompă centrifugală; *3* — răcitor cu sol㠖; *4* — reactor de condensare; *5* — preîncălzitor; *6* — coloană de distilare; *7* — fierbător tubular; *8* — răcitor; *9* — vas de măsură DAA diluat; *10* — condensator; *11* — rotametru; *12* — răcitor; *13* — rotametru; *14* — pompă centrifugală; *15* — blaz coloană; *16* — coloană de distilare; *17* — condensator; *18* — rotametru; *19* — rotametru; *20* — vas-tampon; *21* — vas de măsură; *22* — pompă centrifugală; *23* — vas pentru acidulare; *24* — rotametru; *25* — reactor de deshidratare; *26* — coloană de distilare; *27* — condensator; *28* — separator; *29* — rotametru; *30* — rezervor; *31* — blaz de distilare; *32* — coloană de distilare; *33* — separator; *34* — rotametru; *35* — vas de măsură; *36* — pompă centrifugală; *37* — vas de măsură; *38* — rotametru; *39* — evaporator; *40* — supraîncălzitor; *41* — reactor de hidrogenare; *42* — răcitor produs; *43* — răcitor; *44* — vas de măsură; *45* — separator; *46* — pompă centrifugală; *47* — blaz de distilare; *48* — coloană de distilare; *49* — condensator; *50* — separator; *51* — gazometru; *52* — condensator.

Caracteristicile și utilizările dizolvanților sintetizați

Gama de substanțe obținute are numeroase utilizări ca dizolvanți, ca agenți de extracție etc. Vitezele lor de evaporare se grupează în jurul acetatului de butil (tabela 6).

În cele ce urmează se dau principalele proprietăți (tabela 7), caracteristicile propuse pentru produșii tehnici, asemănătoare celor străine (tabela 8), și domeniile de utilizare.

Diacetonalcoolul este un lichid cu miros caracteristic slab, cu tendință de îngălbenire în timp. Viteza sa de evaporare este mică. Prezența în moleculă a grupărilor funcționale alcoolice și cetonice îi dă calități bune de dizolvant. Este complet miscibil cu apa și cu majoritatea dizolvanților organici, esteri, cetone, hidrocarburi și, de asemenea, este compatibil în orice proporții cu uleiul de ricin. Diacetonalcoolul este un bun dizolvant pentru nitroceluloză și alți derivați de celuloză, rășini epoxidice, unele rășini vinilice, rășini gliceroftalice și fenolice, colofoniu, bitum și majoritatea rășinilor naturale. Dizolvă parțial uleiul de in și unii derivați de cauciuc. Folosirea lui face posibilă formularea lacurilor de mare concentrație, cu o bună toleranță față de apă, dînd filme rezistente și lucioase. Cu toate că temperatura sa de fierbere este înaltă, nu se reține în filme. Avînd un miros slab și o toxicitate redusă, poate fi utilizat și pentru lacurile aplicate prin pulverizare, cînd nu se cere o uscare rapidă. În amestec cu alte cetone, duce la formulări de lacuri sau vopsele cu un conținut mare de substanță solidă și, în unele cazuri, reduce mult influența temperaturii asupra viscozității.

În industria construcțiilor de mașini, diacetonalcoolul este utilizat drept componentă de lichide de frînă, datorită compatibilității cu uleiul de ricin, punctului de congelare scăzut cu bune proprietăți de viscozitate la temperaturi joase, tensiunii de vapori mici, toleranței bune față de apă și acțiunii reduse de gonflare a cauciucului. Se mai utilizează în industria lemnului, ca dizolvant pentru pentaclorfenol și coloranți în industria poligrafică, a pielăriei etc.

Oxidul de mesitil se prezintă ca un lichid incolor, cu tendință de îngălbenire în timp, cu miros pătrunzător caracteristic. Solubilitatea sa în apă este mică; este complet miscibil cu majoritatea dizolvanților organici. Oxidul de mesitil este un bun diluant pentru lacurile pe bază de nitroceluloză și acetat de celuloză, rășini vinilice și derivați de cauciuc, rășini naturale, bitum.

Se folosește pentru obținerea adezivilor și peliculelor pe bază de PVC, PVC—PAV, polistiren, polimetacrilat de metil. Utilizările sale în această direcție sînt limitate de toxicitatea sa ceva mai ridicată decît a celorlalți dizolvanți din acest grup: la 0,1mg/l produce iritații ale mucoaselor. Oxidul de mesitil se mai folosește la sinteza unor aditivi pentru uleiuri și la fabricarea unor produse de parfumerie. Cele mai mari cantități sînt folosite pentru hidrogenare la metilizobutilcetonă.

Metilizobutilcetona este un lichid incolor, cu miros caracteristic, miscibil în toate proporțiile cu dizolvanții organici și cu uleiurile minerale. Solubilitatea reciprocă cu apa este mică. Datorită structurii sale, dizolvă o serie de gume și rășini naturale, precum și polimeri artificiali și sintetici. Utilizările sale cele mai

Tabela 6

VITEZELE RELATIVE DE EVAPORARE ALE UNOR DIZOLVANȚI

Substanță	Viteză relativă de evaporare
Izoforonă	0,04
Diacetonalcool	0,20
Diizobutilcetonă	0,24
Metilizobutilcarbinol	0,30
Acetat de *n*-butil	1,00
Metilizobutilcetonă	1,60
Acetat *sec*-butil	1,80
Metiletilcetonă	4,60
Acetonă	7,70

Tabela 7

PROPRIETĂȚILE DIZOLVANȚILOR MEDII DERIVAȚI AI ACETONEI

Caracteristici	Diaceton-alcool	Oxid de mesitil	Metilizo-butilcetonă	Metilizo-butilcar-binol
Greutate moleculară	116,16	98,4	100,16	102,17
Culoare	incolor, tendință de îngălbenire	incolor	incolor	incolor
Temperaturi de fierbere la 760 mm col. Hg, °C	168 (cu-desc.)	128	115,0	131,8
Tensiune de vapori la 20°C mm col. Hg	1,1	7	7,0	4,8
Temperatură de congelare, °C	−42,8	−52,85	−80,3	−90
Greutate specifică la 20°C, g/cm³	0,9382	0,854	0,8004	0,8065
Indice refracție, n_D^{20}	1,4242	1,4457	1,3958	1,4413
Viscozitate, cP	0,32(20°C)	0,87(25°C)	—	—
Punct de inflamabilitate, °C	65	—	25	39
Azeotrop cu apa, % apă	87	34,8	24,3	43,3
Temperatură de fierbere, °C	99,6	91,8	87,9	94,3
Solubilitate în apă la 20°C, %	totală	2,8—3,1	1,9	1,7

Tabela 8

CARACTERISTICILE DIZOLVANȚILOR MEDII (NORME INTERNE UZINA ICECHIM)

Dizolvanți	DAA	OM	MIBC
Aspect	lichid limpede, fără suspensii, miros caracteristic	lichid limpede, fără suspensii, miros puternic	lichid limpede, fără suspensii, miros caracteristic acetonic
Culoare, unit. Hazen	–	maximum 25 pentru produs proaspăt distilat	maximum 15
Greutate specifică la 20°C, g/cm³	0,940±0,005	0,850±0,002	0,002±0,002
Aciditate (ca acid acetic-CO_2), %	maximum 0,02	maximum 0,02	maximum 0,010
Conținut în substanță pură, %	minimum 92	minimum 97,5	minimum 98,5
Interval de distilare, 760 mm col. Hg, °C	–	inițial 110; 95%*, 126–128,5	95%, 114–117
Sulf, p.p.m.	–	maximum 25	–
Reziduu la evaporare, %	–	–	maximum 0,010
Metale (Fe, Ni, Co, Mg)	–	–	lipsă

* Procente de volum.

importante sînt legate de capacitatea de dizolvare a polimerilor, rășinilor naturale, uleiurilor și grăsimilor vegetale. Metilizobutilcetona se folosește în special în industria de lacuri și vopseluri, unde intră în formulări de lacuri pe bază de nitroceluloză, rășini epoxidice și vinilice, copolimeri PVC—PAV, esteri poliacrilici, cauciuc clorurat, cauciuc nitrilic etc. Lacurile pe bază de metilizobutilcetonă au conținut mai ridicat de solid la aceeași viscozitate.

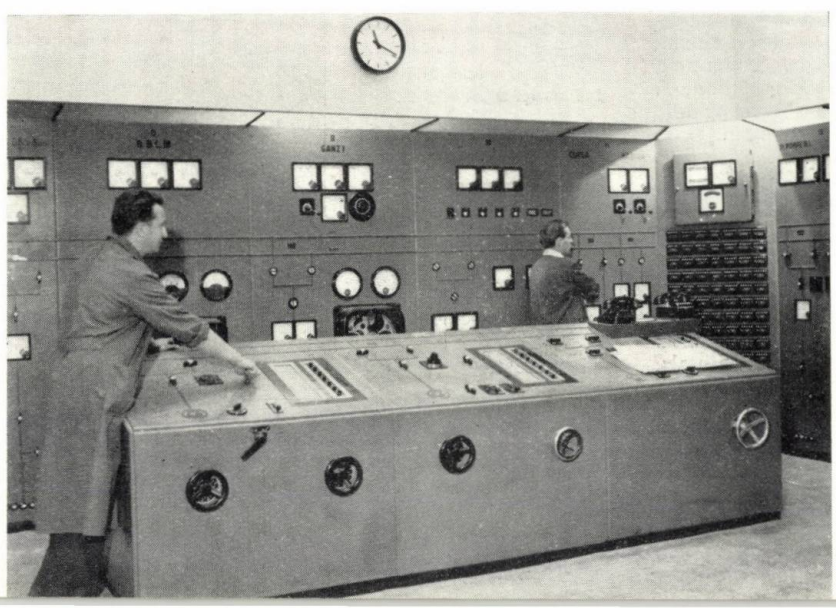
Un domeniu foarte important de utilizare este ca agent de extracție în industria petrolieră, la deparafinări și dezuleieri, în industria farmaceutică, la extracția antibioticelor, în industria alimentară, la extracția uleiurilor vegetale, în industria anorganică, la extracția unor săruri complexe de metale grele, în industria pielăriei, ca degresant etc. Se mai utilizează în industria fotografică, în compoziția cernelurilor tipografice, la dizolvarea unor substanțe fitofarmaceutice, ca component de lichide de frînă etc.

Metilizobutilcetona este materia primă pentru sinteza unor coloranți, materiale plastice, intermediari organici. Substanța are o toxicitate mai redusă decît acetona, este stabilă și nu produce coroziune.

Metilizobutilcarbinolul, lichid incolor cu miros caracteristic, este puțin solubil în apă și este miscibil cu majoritatea dizolvanților organici uzuali. Este un bun dizolvant al uleiurilor și rășinilor naturale, al nitrocelulozei, al substanțelor organice etc. Utilizările sale principale sînt legate de industria de lacuri și vopseluri. Se folosește în amestec cu alți dizolvanți pentru îmbunătățirea luciului, egalizării și rezistenței la albire a filmelor depuse, fără a se reține în peliculă. În acest sens se întrebuințează pentru micșorarea vitezei de evaporare la lacurile pe bază de nitroceluloză, reducerea viscozității și reglarea evaporării la lacurile pe bază de nitroceluloză, reducerea viscozității și reglarea evaporării la lacurile de cuptor pe bază de uree-formaldehidă, rășini alchidice, rășini epoxidice. Ca atare se mai folosește drept componentă de lichide de frînă, în amestec cu glicoli și ulei de ricin, ca agent de flotație în calitate de adjuvant la spumele de flotație crezolice și de ulei de pin pentru reglarea selectivității și reducerea persistenței spumei, ca agent de dispersare în cerneluri tipografice și agent de curățare pentru pastele textile de imprimare. Metilizobutilcarbinolul servește ca materie primă pentru sinteza unor esteri (acetat-dizolvant pentru produse celulozice și extracția antibioticelor, ftalat și sebacat-plastifianți), xantați (agenți de spumare, pentru ierbicide), aditivi pentru uleiuri lubrifiante.

Bibliografie

1. Smidt, J. și Krekeler, H. În: Erdöl u. Kohle **16**, nr. 6—I, iun. 1963, p. 560.
2. ***, În: Oil Paint Dr. Rep. **2**), nr. 8, aug. 1962, p. 35.
3. Maldé, M. În: Chim. e Ind. **45**, nr. 6, iun. 1963, p. 673.
4. *a* Sherwood, P. În: Ind. Chem. **32**, 1956, p. 99.
   b Weiss, N. În: Chem. Eng. New **36**, 1958, p. 79.
   c *** În: Chem. Eng. News **41**, mai 1963, p. 96.
5. *a* Bourdiol, L., Calcagni, N. și Ducasse, P. În: Bull. Soc. Chem. France, **8**, 1941, p. 375.
   b Davis, G. L. și Burrows, G. H. În: J. Am. Chem. Soc. **58**, nr. 2., febr. 1936, p. 311.
   c Carven, V. În: J. appl. Chem. **13**, nr. 3, mart. 1963, p. 189.
6. *** Brevet englez 794344/1958.
7. *** Brevet englez 909941/1962.
8. Stross, F.H., Monger, J.M. și de Finch, M.În: J. Am. Chem. Soc., **69**, nr. 5, mai 1947, p. 1 627.
9. Maxted, E. B. și Ali, S.I. În: J. Chem. Soc., mart. 1964, p. 1 127.
10. Sinfelt, J. H. și Lucchesi, P. J. În: J. Am. Chem. Soc. **85**, nr. 19, noiemb. 1963, p. 3 365.



Tablou de comandă al termocentralei de la Uzinele de produse sodice — Ocna Mureș.

C. Popa, C. Răducanu şi Amelia Ştefănescu

Obţinerea hexaclorbenzenului din izomerii inactivi ai hexaclorciclohexanului într-o singură fază

Valorificarea izomerilor inactivi ai hexaclorciclohexanului constituie una dintre principalele probleme ale fabricării acestui insecticid. Este cunoscut că numai izomerul γ, conţinut în produsul tehnic în proporţie de 12—14%, are acţiune insecticidă, în timp ce ceilalţi izomeri α, β, δ, ε sînt biologic inactivi.

În ţara noastră, problema valorificării izomerilor inactivi ai hexaclorciclohexanului a devenit actuală o dată cu intrarea în funcţiune a unei instalaţii în care se efectuează îmbogăţirea produsului tehnic, obţinîndu-se un hexaclorciclohexan cu 30—35% izomer gamma, alături de importante cantităţi de izomeri inactivi; aceeaşi problemă se va ridica în cazul fabricării Lindanului (izomer gamma pur).

Prin produşii care pot fi obţinuţi plecînd de la izomerii inactivi ai hexaclorciclohexanului [1], hexaclorbenzenul ocupă un loc important.

Hexaclorbenzenul (HCB) este un produs important ca fungicid pentru agricultură [2, 3] şi ca intermediar la fabricarea pentaclorfenolului care, la rîndul său, este utilizat ca fungicid pentru conservarea lemnului şi ca ierbicid selectiv [4, 5].

În agricultură, acţiunea HCB în prevenirea unor boli criptogamice întrece pe aceea a fungicidelor organo-mercurice; în acelaşi timp, toxicitatea sa scăzută faţă de om şi animale folositoare ca şi lipsa sa de toxicitate [6] constituie avantaje demne de luat în consideraţie, avînd în vedere toxicitatea ridicată a fungicidelor organo-mercurice.

În cadrul Secţiei antidăunători « ICECHIM », în anul 1960 au fost efectuate lucrări de laborator în direcţia obţinerii HCB, într-o singură fază, din izomerii inactivi ai HCH.

Metoda cea mai veche de obţinere a HCB din izomerii inactivi ai HCH constă în dehidroclorurarea acestora, urmată de clorurarea triclorbenzenului format intermediar:

$$C_6H_6Cl_6 + 3NaOH \rightarrow C_6H_3Cl_3 + 3NaCl + 3H_2O$$
$$C_6H_3Cl_3 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6Cl_6 + 3\ HCl$$

Această cale prezintă o serie de inconveniente în cazul aplicării industriale — tehnologie complicată, consum de hidroxid de sodiu, randamente relativ scăzute (70—75%) faţă de HCH etc.

Literatura de specialitate indică o serie de procedee elaborate în perioada 1955—1959, prin care se obţine HCB direct din HCH inactiv, într-o singură fază.

Aceste procedee se pot împărţi în patru grupe:

1. Oxidarea izomerilor inactivi cu acid clorsulfonic, clorură de sulfuril sau oleum.

Diferitele variante ale acestei metode sînt rezumate în tabela 1.

2. Clorurarea izomerilor inactivi în stare topită

Indicaţiile din literatura de specialitate sînt cuprinse în tabela 2.

3. Clorurarea izomerilor inactivi în fază de vapori

Acest procedeu este indicat în numeroase brevete.

Condiţiile de lucru şi rezultatele indicate în literatura de specialitate sînt arătate în tabela 3.

4. Oxidarea catalitică a izomerilor inactivi cu aer

În cazul acestui procedeu se obţine HCB prin dehidroclorurarea termică a HCH, urmată de oxidarea catalitică a acidului clorhidric rezultat şi clorurarea triclorbenzenului format cu ajutorul clorului pus în libertate. Condiţiile de lucru indicate în literatura de specialitate sînt cuprinse în tabela 4.

★

După cum rezultă din datele literaturii de specialitate apare posibilă obţinerea HCB direct din izomerii inactivi ai HCH, cu randamente practic cantitative (cu excepţia procedeului oxidării catalitice — tabela 4); produsul final are un punct de topire care corespunde unei purităţi avansate.

În cadrul lucrărilor efectuate au fost experimentate primele trei procedee — oxidarea cu acid clorsulfonic, clorurarea izomerilor inactivi în stare topită şi în fază de vapori; procedeul oxidă-

Tabela 1

OXIDAREA IZOMERILOR INACTIVI CU ACID CLORSULFONIC, CLORURĂ DE SULFURIL SAU OLEUM

Nr. crt.	HCH inactiv, g	Tetraclorbenzen, g	$ClSO_3H$, g	SO_2Cl_2, g	Oleum 26%, g	$CHCl_3$, g	CCl_4, g	$AlCl_3$, g	Presiune, at	Temperatură, °C	Timp, h	HCB			Sursa de literatură de specialitate
												g	randament, %	punct topire, °C	
1	100	—	200	—	—	—	—	—	—	reflux	48	75	76,5	223—228	7
2	100 (izomer α)	—	175	—	—	—	—	—	90	200	—	85	87,0	222—226	7
3	100	—	—	200	—	—	—	—	—	—	—	95	97,0	225—228	7
4	100	—	—	200	—	200	—	5	presiune nespecificată	—	—	96	98,0	227—228	7
5	100	—	—	—	400	—	—	—	—	—	90	30	30,6	220—224	7
6	100	—	—	200	—	—	400	—	—	160	4	95	97,0	227—228	8
7	100	—	300	—	—	—	400	—	presiune nespecificată	160	4	95	97,0	227—228	8
8	—	5	20	—	—	—	—	—	—	—	1	5,2	78,0	218—219	9

Tabela 2

CLORURAREA IZOMERILOR INACTIVI ÎN STARE TOPITĂ

Nr. crt.	HCH inactiv, g	Clor, g	Solvent, g	Temperatură, °C	Timp, h	$FeCl_3$, g	HCB		Sursa de literatură de specialitate	Observaţii
							randament, %	punct topire, °C		
1	500 (izomer α)	—	—	180–220	—	—	99—100	224–25	12	
2	100	—	150 α-diclorbenzen	25	15	2,5—7,5	100	228	13	
3	—	—	—	220—280	—	$FeCl_3$	—	—	14	
4	507	320	—	180—230	4	5	—	—	15	Produsul tehnic conţine 15% tetra-, 18% penta-, 30% hexaclorbenzen, pe lîngă 37% HCH nereacţionat
5	90	15 g/h	—	125—225	—	0,1	98	225–27	15	

Tabela 3

CLORURAREA IZOMERILOR INACTIVI ÎN FAZĂ DE VAPORI

Nr. crt.	Materia primă	Exces clor, %	Catalizator	Temperatură, °C	Timp de contact*, s	HCB				Sursa de literatură de specialitate	Observaţii
						randament, %	puritate, %	punct topire, °C	KgHCB / kg catalizator		
1	HCH inactiv	—	Cărbune activ	350	—	—	—	—	—	16	
2	HCH inactiv	—	Al_2O_3 saturat cu cloruri de Fe şi Cu	—	—	—	—	—	—	17	
3	HCH inactiv	—	—	600	—	100	100	228—29	—	18	
4	HCH inactiv	33	Al_2O_3, $FeCl_3$ pe silicagel	350—370	30	94,3	90,0	—	0,30	19	
5	HCH inactiv	33	Al_2O_3, $FeCl_3$ pe silicagel	450—740	30	97 98	—	—	0,31	19	
6	HCH inactiv	310	—	350—600	—	96—98	100	226–27	—	20	
7	HCH inactiv	—	Al_2O_3 pe cărbune activ	300	—	87	—	—	0,32	21	
8	HCH inactiv	—	Cărbune activ	400	—	32	—	—	0,11	21	
9	HCH inactiv	—	Al_2O_3	400	—	64	—	—	0,22	21	
10	HCH inactiv	—	Cărbune activ	—	—	—	—	—	—	22	
11	C_6H_6	—	Cărbune activ	250	—	—	—	—	—	22	
12	Di-, tri-, tetraclorbenzen	—	Al_2O_3, $FeCl_3$	300—400	—	—	—	227–29	—	23	Se lucrează pe tub ceramic
13	*o*-diclorbenzen	100	Cărbune activ, Kieselgur	800—820	4—10	97—100	100	—	2,0	24	

* Calculat la 0°C şi 760 mm col. Hg.

Tabela 4

OXIDAREA IZOMERILOR INACTIVI CU AER

Nr. crt.	HCH inactiv, g	Clor, l/h	Raport molar, O_2 : HCH	Catalizator	Temperatură, °C	Viteză spaţială, h^{-1}	Timp de contact, s	HCB			Sursa de literatură de specialitate	Observaţii
								randament, %	puritate, %	punct topire, °C		
1	137/h	151	3,2/1	$Al_2O_3+CuCl_2+KCl$	400	172	20	55	95	—	25	Reacţie în pat fluidizat
2	—	—	—	$CuCl_2$ pe Al_2O_3	425	—	—	—	81	—	26	
3	—	—	2,1	$CuCl_2+AlCl_3+CaCl_2$	390-430	—	—	60	84–92	226	28	

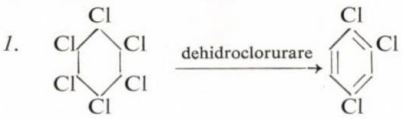
rii catalitice cu aer, deşi foarte interesant, deoarece nu necesită clor, nu a fost inclus în programul lucrărilor, fiind experimentat de un alt colectiv.

Partea experimentală

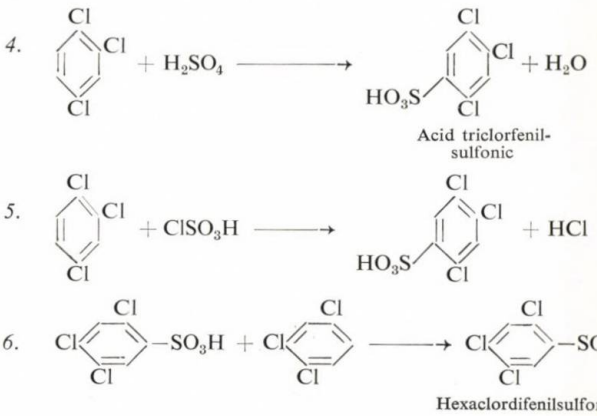
1. Oxidarea izomerilor inactivi cu acid clorsulfonic

După cum rezultă din literatura de specialitate [7, 8, 9, 10] dehidroclorurarea izomerilor inactivi ai HCH se poate realiza cu acid clorsulfonic, la temperaturi între 160 şi 200°C, cu randamente între 76,5 şi 98%.

Formarea HCB se explică, în acest caz, după cum urmează:



În afară de produşii arătaţi mai sînt posibile şi o serie de reacţii secundare [28], cu formare de acizi sulfonici:



Dintre variantele indicate în tabela 1 a fost experimentată oxidarea izomerilor inactivi cu acid clorsulfonic la presiune atmosferică, sub reflux.

Experienţele efectuate au avut drept scop studierea a doi parametri:

— timpul de reacţie;

— raportul molar acid clorsulfonic: HCH.

Modul de lucru

Se introduce într-un balon (prevăzut cu agitare, refrigerent de reflux şi termometru) acidul clorsulfonic, încălzind la 110—120°C, sub agitare lentă. Se adaugă încet, fără agitare, cantitatea corespunzătoare de HCH, continuînd apoi încălzirea pînă la fierbere (153°C).

În primele 8—10 ore de refluxare începe formarea cristalelor aciculare de HCB.

După terminarea reacţiei, amestecul se toarnă încet peste un amestec de apă şi gheaţă, sub agitare; se filtrează şi se usucă la 40—50°C.

Produsul uscat se spală cu acetonă pentru îndepărtarea HCH nereacţionat, obţinîndu-se o substanţă denumită convenţional HCB tehnic.

Această substanţă, prin spălare cu benzen (care dizolvă policlorbenzenii), lasă un reziduu destul de mare, constituit dintr-o impuritate cu p. t. 293—296°C, insolubilă în benzen, alcool etilic, eter etilic; acest produs n-a fost cercetat mai amănunţit.

Rezultatele obţinute în cadrul probelor efectuate sînt cuprinse în tabela 5. Urmărind datele din tabela 5 se pot face următoarele constatări:

a) Creşterea raportului molar $ClSO_3H$: HCH duce la o creştere a randamentului, mai sensibilă pentru HCB tehnic şi mult mai mică pentru HCB propriu-zis.

Randamentul maxim înregistrat pentru HCB tehnic a fost obţinut cu raportul molar $ClSO_3H$: HCH de 8:1. Nu s-a lucrat cu raport molar mai mare de 8:1, deoarece randamentul nu mai creşte peste această valoare.

b) Durata optimă este cuprinsă între 56 şi 64 de ore.

c) Conţinutul în clor al HCB indică în marea majoritate a probelor o puritate scăzută.

d) Randamentul maxim obţinut a fost de 57,1% pentru HCB tehnic şi de 29,5% pentru produsul solubil în benzen.

În concluzie, procedeul oxidării izomerilor inactivi cu acid clorsulfonic duce la randamente nesatisfăcătoare, la care se adaugă dezavantajul unui timp lung de reacţie (56 de ore).

2. Clorurarea izomerilor inactivi în stare topită

Dehidroclorurarea termică a HCH are loc cu viteză suficient de mare şi total la 400—500°C, cu formare de triclorbenzen; în prezenţă de catalizatori ($FeCl_3$, $AlCl_3$, săruri organice din grupa fierului) temperatura este mult scăzută [29]. Reacţia este favorizată, de asemenea, de prezenţa clorului [30].

La clorurarea izomerilor inactivi ai HCH în stare topită are loc dehidroclorurarea acestora, formîndu-se triclorbenzen, care se clorurează la HCB, cele două reacţii desfăşurîndu-se aproape simultan. Deoarece izolarea triclorbenzenului nu este necesară, se poate lucra într-o singură fază, obţinîndu-se direct HCB:

$$-C_6H_6Cl_6 \xrightarrow[FeCl_3,\ 195-235^\circ C]{3Cl_2} C_6Cl_6 + 6\ HCl$$

Reacţia este puternic exotermă: $\Delta H_{298} = -169{,}24$ kcal/mol.

Tabela 5

OXIDAREA IZOMERILOR INACTIVI CU ACID CLORSULFONIC

Nr. crt.	HCH inactiv, g	$ClSO_3H$, g	Raport molar, $ClSO_3H$: HCH	Temperatură, °C	Timp, h	HCH			HCB							Conţinut în clor, %
						produs obţinut, g	nereacţionat		produs tehnic, g	randament, %	insolubil în benzen		solubil în benzen		randament, %	
							g	%			g	%	g	%		
1	200	320	4:1	153—80	56	113	67	59,3	46	23,4	23	50	23	50	11,7	64,0
2	150	300	5:1	153—69	18	110	81	73,5	29	19,7	17	57	12	43	8,3	61,2
3	150	300	5:1	153—72	24	95	60	63,1	35	23,8	6	17,1	29	82,9	19,7	—
4	200	400	5:1	153—84	48	115	55	48	60	30,3	36	61,3	24	38,7	12,1	67
5	150	300	5:1	153—84	56	81	26	32,1	55	37,5	15	27,3	40	72,7	27,2	70
6	200	400	5:1	153—85	64	110	47	42,5	63	32,1	14	22,5	49	77,5	25,0	73,0
7	150	360	6:1	153—82	56	91	29	31,8	62	42,2	34	54,6	28	45,4	19	64,4
8	150	420	7:1	153—70	40	99	46	46,4	53	36,0	32	60,2	21	39,8	14,4	61,6
9	150	420	7:1	153—76	56	100	22	22	78	53	49	63	29	37	19,6	60,0
10	150	420	7:1	153—85	64	83	8	96,5	75	51	32	42,2	43	57,3	29,5	55,8
11	150	480	8:1	153—74	56	101	32	38,5	69	47,2	43	62	26	38	17,9	56,0

Tabela 6

CLORURAREA IZOMERILOR INACTIVI ÎN STARE TOPITĂ FĂRĂ CATALIZATOR

Nr. crt.	Clor			Timp,	Produs obținut			HCB		Punct de topire,	Conținut în clor,
	introdus,	exces,	debit,			solubil în acetonă			randament,		
	g	%	g/h	h	g	g	%	g	%	°C	%
1	132	0	20	$6^{36'}$	147	62	41,4	85	48,4	170— 75	73,02
2	132	0	70	$1^{53'}$	172	120	70,6	50,7	28,7	143— 47	72,82
3	132	0	100	$1^{20'}$	174,70	132	72,8	43	24,4	140— 45	74,57
4	264	100	20	$13^{12'}$	—	—	—	113	65,0	175— 80	73,77
5	264	100	40	$6^{36'}$	157	59	37,6	98	55	170— 75	73,66
6	264	100	70	$3^{45'}$	165,5	95,5	54,7	70	39,8	135— 45	71,77
7	264	100	100	$2^{38'}$	170,5	115,5	70,5	50	28,45	135— 45	73,11
8	396	200	20	$19^{48'}$	172	23	13,25	149	84,5	217— 20	74,70
9	396	200	40	$9^{54'}$	159	33	20,7	126	71,5	195—200	73,86
10	396	200	70	$5^{39'}$	152,5	52	32,7	104,5	50,95	190— 95	72,21
11	396	200	100	$3^{58'}$	157	87,5	55,75	69,5	39,5	160—175	73,18

Observații

a) S-a folosit clorură ferică anhidră.

b) Se dau pentru aprecierea purității HCB procentele de clor în tetra-, penta-, hexaclorbenzen:
- tetraclorbenzen 65,70%;
- pentaclorbenzen 70,83%;
- hexaclorbenzen 74,71%.

c) Conținutul în clor total a fost determinat prin metoda Stepanov, titrarea ionului clor făcîndu-se potențiometric.

Totodată menționăm că rezultatele din toate tabelele reprezintă media a cel puțin trei clorurări.

În lucrările efectuate s-a urmărit influența următorilor parametri: debitul de clor; raportul molar Cl: HCH; felul și concentrația catalizatorilor.

Modul de lucru

Se introduce cantitatea respectivă de HCH inactiv în coloana de clorurare (prevăzută cu termometru, refrigerent de reflux și barbotor de clor), încălzindu-se la 195—200°C, temperatura de topire a HCH; se introduce apoi clorul în masa topită de HCH.

În primele 2—3 ore se observă un ușor reflux de triclorbenzen, precum și o degajare puternică de acid clorhidric gazos. La sfîrșitul reacției temperatura trebuie ridicată la 235°C, pentru a evita solidificarea HCB.

După terminarea clorurării, topitura se toarnă în apă, spălîndu-se HCB mojarat pînă la dispariția ionului clor în filtrat.

Substanța spălată, uscată la temperatura camerei, se spală cu acetonă, obținîndu-se produsul constituit din HCB, cu procente variabile de tetra- și pentaclorbenzen.

Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabelele 6 și 7, din care se observă următoarele:

Debitul de clor

În toate cazurile, scăderea debitului are drept consecință creșterea randamentului; la probele fără catalizator, diferența dintre randamentele obținute cu debite de 100 și 20 g clor/h crește o dată cu excesul de clor, pe cînd la probele cu catalizator ($FeCl_3$ 1%) se observă fenomenul invers (fig. 1).

Raportul molar Cl:HCH

După cum era de prevăzut, creșterea raportului molar clor: HCH duce la mărirea substanțială a randamentelor.

La probele fără catalizator, această creștere se menține chiar și la debite mici (20 g clor/h); la probele cu catalizator ($FeCl_3$ 1%), creșterea randamentului este sensibilă pînă la 50% exces de clor, apoi randamentul crește în continuare pînă

Tabela 7

CLORURAREA IZOMERILOR INACTIVI HCH ÎN STARE TOPITĂ ÎN PREZENȚA CATALIZATORILOR

Nr. crt.	Clor			Timp,	Catalizatori,	Produs obținut			HCB		Punct de topire,	Conținut în clor,
	introdus,	exces,	debit,				solubil în acetonă			randa-ment,		
	g	%	g/h	h	%	g	g	%	g	%	°C	%
12	132	0	20	$6^{36'}$	$FeCl_3$—1,0	167	43	25,6	124	70,4	215—17	74,69
13	132	0	40	$3^{18'}$	$FeCl_3$—1,0	158,5	69,7	42,85	89	50,5	210—15	74,56
14	132	0	70	$1^{53'}$	$FeCl_3$—1,0	168,5	112	66,3	56,5	32,2	195—200	73,74
15	132	0	100	$1^{20'}$	$FeCl_3$—1,0	169,5	114,5	67,3	55	31,3	180—85	74,37
16	132	0	100	$1^{20'}$	$FeCl_3$—2,0	174	88	50,3	86	48,8	217—20	73,95
17	198	50	20	$9^{54'}$	$FeCl_3$—1,0	174	111,5	64,2	162,5	92,5	218—23	74,13
18	198	50	20	$9^{54'}$	$FeCl_3$—5,0	168	5	3,0	163	92,8	222—27	73,91
19	198	50	100	$1^{59'}$	$FeCl_3$—1,0	178	66	37	112	63,6	220—25	74,85
20	198	50	100	$1^{59'}$	$FeCl_3$—3,0	170	45	26,25	125,5	71,3	220—25	74,87
21	264	100	20	$13^{12'}$	$FeCl_3$—1,0	178,5	25,5	3,3	171	97,0	221—26	74,65
22	264	100	40	$6^{36'}$	$FeCl_3$—1,0	167	10,5	6	156,5	89,1	220—25	74,90
23	264	100	40	$6^{36'}$	$FeCl_3$—2,0	173	15	8,6	158	90,0	220—25	74,97
24	264	100	40	$6^{36'}$	$FeCl_3$—3,0	169,5	3,5	2,05	166	94,6	220—25	74,53
25	264	100	40	$6^{36'}$	Fe span—2,0	177	6,6	3,6	170,5	97,05	224—26	74,01
26	264	100	40	$6^{36'}$	$AlCl_3$—1,0	151,5	32,5	21,4	119	67,6	202—10	74,13
27	264	100	70	$3^{45'}$	$FeCl_3$—1,0	162,5	20,5	12,57	142	80,75	220—25	73,64
28	264	100	70	$3^{45'}$	$FeCl_3$—3,0	172,5	28,5	16,5	144	81,75	220—25	73,65
29	264	100	70	$3^{45'}$	$ZrCl_4$—1,0	166	60	36,05	106	63,8	210—15	72,87
30	264	100	100	$2^{38'}$	$FeCl_3$—1,0	167	26	15,6	141	80	220—25	74,50
31	264	100	100	$2^{38'}$	$FeCl_3$—3,0	161,5	13,5	8,2	148	84,05	220—25	74,44
32	264	100	100	$2^{38'}$	$ZrCl_4$—1,0	169	51,5	30,25	117,5	66,9	169—220	73,37
33	396	200	20	$19^{48'}$	$FeCl_3$—1,0	173	8,5	4,9	164,5	93,5	220—25	74,66
34	396	200	40	$9^{54'}$	$FeCl_3$—1,0	173	8	4,6	165	93,7	220—25	74,99
35	396	200	70	$5^{39'}$	$FeCl_3$—1,0	172	32	18,6	140	79,5	210—15	75,08
36	396	200	100	$3^{58'}$	$FeCl_3$—1,0	175	42	23,8	133	75,5	219—24	73,40
37	396	200	100	$3^{58'}$	$FeCl_3$—2,0	174	32	18,2	142	80,7	220—25	74,35
38	396	200	100	$3^{58'}$	$FeCl_3$—5,0	179,5	24,5	16,5	150	85,2	220—26	74,25
39	264	100	70	$3^{45'}$	$AlCl_3$—1,0	167	32	18,1	135	75,0	218—23	74,23

a un exces de clor de 100%, creşterea fiind mică la debitul de 20 g clor/h.

Creşterea excesului de clor peste 100% (200%) nu atrage după sine o modificare însemnată a randamentului.

Se observă că la debite de 20, 70 şi 100 g clor/h randamentele sînt mai mari la excese de clor de 100% decît la cele de 200%. Această anomalie este explicabilă prin durata mai lungă a probelor cu exces de 200% clor, datorită pierderilor de HCB prin antrenare în amestecul gazos.

Felul şi concentraţia catalizatorilor

Primul catalizator încercat a fost clorura ferică anhidră, în concentraţie de 1%, în majoritatea probelor.

Faţă de probele efectuate fără catalizator, celelalte condiţii fiind identice, încercările făcute utilizînd drept catalizator clorura ferică 1% dau randamente cu mult mai mari şi produse de o puritate avansată.

Creşterea concentraţiei catalizatorului la 2—3 şi 5% duce la o uşoară mărire a randamentului.

Pe lîngă clorura ferică drept catalizatori au fost încercate tetraclorura de zirconiu şi clorura de aluminiu. Rezultatele au fost inferioare celor obţinute cu clorură ferică.

Folosirea şpanului de fier în locul clorurii ferice permite obţinerea unor randamente bune (95,9%); produsele obţinute au punct de topire corespunzător.

3. Clorurarea izomerilor inactivi în fază de vapori

Dintre variantele indicate în literatura de specialitate au fost experimentate cele care recomandă utilizarea cărbunelui activ ca atare sau impregnat.

S-au studiat următorii parametri: temperatura de clorurare; excesul de clor; timpul de contact; felul şi concentraţia catalizatorului.

Probele s-au efectuat în instalaţia reprezentată schematic în figura 2, constituită din coloana *12* în care împreună cu clorul intră vaporii de HCH (obţinuţi sub această formă prin trecerea HCH topit în sistemul de dozare *8*) în vaporizatorul *10*. Coloana este încălzită la 275—540°C, iar vasul de dozare şi vaporizatorul la 180—200°C.

Modul de lucru

Încălzirea coloanei de clorurare la temperatura de regim se face sub atmosferă de clor, evitînd astfel formarea de fosgen. După atingerea temperaturii de regim se măreşte viteza clorului la valoarea necesară, apoi se începe introducerea HCH. HCB format se colectează în balonul *13*, iar gazele rezultate din reacţie sînt trimise la neutralizare prin ştuţul *14*.

Produsul reacţiei se prelucrează mai departe aşa cum s-a arătat la clorurarea în stare topită.

Din rezultatele cuprinse în tabela 8 se pot observa următoarele:

Influenţa temperaturii

În cazul folosirii drept catalizator a cărbunelui neimpregnat, lucrînd între 360 şi 380°C şi 500 şi 540°C randamentul este cu puţin mai mare în ultimul caz, la acelaşi timp de contact, motiv pentru care toate probele (cu excepţia probelor *1*, *8—11*) au fost efectuate la 360—380°C.

Deoarece HCB are p. f. 330°C nu s-a experimentat la o temperatură mai mică de 360°C.

Excesul de clor

În cazul folosirii cărbunelui neimpregnat (fig. 3) se constată o creştere a randamentului, la mărirea timpului de contact şi a excesului de clor, aşa cum era de prevăzut.

Creşterea timpului de contact de la 7—8 s la 9—10 s duce la randamente bune, cu exces de clor redus.

Timpul de contact

Acesta este influenţat favorabil, după cum se vede în figurile 3—6 de următorii factori: creşterea temperaturii (de la 360—380°C la 540°C), creşterea excesului de clor şi prezenţa oxidului de fier în cărbune.

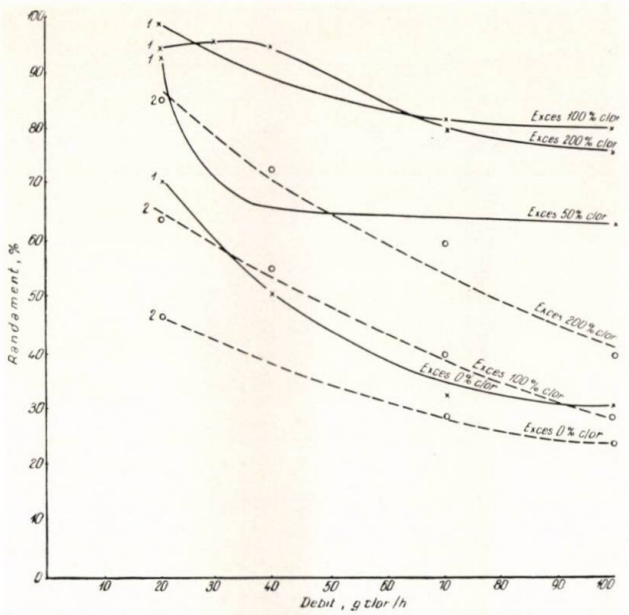


Fig. 1. Variaţia randamentului în funcţie de debitul de clor, la excese diferite de clor:

1 — probe cu $FeCl_3$ 1%; *2* — probe fără catalizator.

Astfel se obţin randamente de circa 95% chiar la un timp de contact de 2,20 s, cu exces de clor de circa 50% (tabela 8, probele *34*, *40*).

Felul şi concentraţia catalizatorului

Din tabela 8 rezultă că utilizarea cărbunelui activ are drept efect scăderea timpului de contact; rezultate şi mai bune se obţin prin impregnarea cărbunelui cu clorură ferică (6—6,17% fier, probele *34—41*), care trece apoi în Fe_2O_3, prin uscare la 300°C.

Utilizarea clorurii de aluminiu duce la randamente scăzute şi calitate inferioară a produsului.

Temperatura optimă de uscare a cărbunelui, după impregnare, este de 230—260°C.

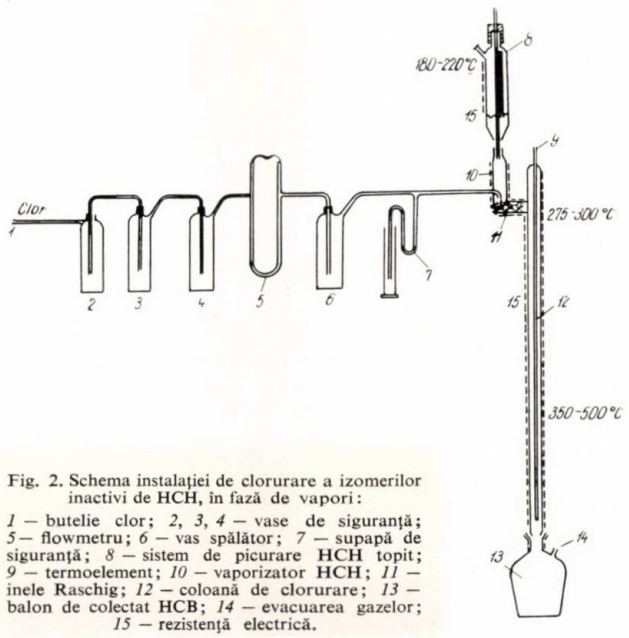


Fig. 2. Schema instalaţiei de clorurare a izomerilor inactivi de HCH, în fază de vapori:

1 — butelie clor; *2*, *3*, *4* — vase de siguranţă; *5* — flowmetru; *6* — vas spălător; *7* — supapă de siguranţă; *8* — sistem de picurare HCH topit; *9* — termoelement; *10* — vaporizator HCH; *11* — inele Raschig; *12* — coloană de clorurare; *13* — balon de colectat HCB; *14* — evacuarea gazelor; *15* — rezistenţă electrică.

Tabela 8

CLORURAREA IZOMERILOR INACTIVI HCH, ÎN FAZĂ DE VAPORI

Nr. crt.	HCH		Clor				Cărbune activ		Timp de contact	HCB					Observaţii
	g/h	total, g	g/h	total, g	durată, h	exces, %	g	cm³	s	g	insolubil în acetonă, g	randament, %	p. t., °C	conţinut în clor, %	
1	171	114	213	142	0,40	70	—	760	34,3	97,0	85	76,8	222-225	73,42	Fără cărbune activ; volumul zonei de reacţie = 760 cm³
2	147	274	213	396	1,52	97	—	205	9,40	—	32	19	130-145	—	Fără cărbune activ; volumul zonei de reacţie = 205 cm³
3	146	382	213	558	2,37	99,3	11	28,7	1,32	330	251	67,2	204-215	73,74	Cărbune neimpregnat
4	148	357	213	515	2,25	96,5	22	57,4	2,64	340	288	82,5	220-223	74,60	Cărbune neimpregnat
5	138	357	213	550	2,35	110,0	36	94,0	4,42	340	308	88,8	219-225	73,67	Cărbune neimpregnat
6	149	344	213	493	2,19	96,0	55	143	6,55	338	320	94,5	223-226	75,20	Cărbune neimpregnat
7	140	370	213	561	2,38	107,0	79	206	9,50	365	354	97,6	217-224	72,85	Cărbune neimpregnat
8	150	311	213	441	2,04	93,5	11	28,7	1,31	251	213	70,1	210-217	72,44	Cărbune neimpregnat
9	148	282	213	405	1,54	96,6	22	57,4	2,62	261	243	88,0	221-224	74,63	Cărbune neimpregnat
10	148	369	213	530	2,29	97,0	36	94,0	4,31	354	339	94,0	222-226	75,01	Cărbune neimpregnat
11	145	369	213	543	2,33	100,0	55	143,4	6,59	373	360	100	222-226	74,92	Cărbune neimpregnat
12	139	271	160	312	1,57	57,6	35	91,5	5,41	242	199	75,0	160-205	73,75	Cărbune neimpregnat
13	156	262	160	269	1,41	40,1	48	126,0	7,30	213	166	64,7	196-198	73,25	Cărbune neimpregnat
14	135	260	160	310	1,56	62,2	48	126,0	7,48	233	181	71,7	190-210	73,22	Cărbune neimpregnat
15	146	292	160	320	2,0	47,0	58	152	8,90	293	285	99,5	224-225	74,69	Cărbune neimpregnat
16	143	251	160	280	1,45	52,2	60	157	9,20	—	243	99,5	220-222	74,65	Cărbune neimpregnat
17	135	277	145	297	2,03	45,6	60	157	10,0	274	270	98,1	218-224	73,46	Cărbune neimpregnat
18	149	258	140	242	1,44	28,1	55	144	9,32	244	233	94,3	219-225	74,46	Cărbune neimpregnat
19	160	277	145	252	1,44	23,5	60	157	9,70	256	255	94,5	215-220	74,50	Cărbune neimpregnat
20	153	290	140	266	1,54	24,8	58	152	9,77	276	260	91,5	208-215	73,46	Cărbune neimpregnat
21	146	286	140	275	1,58	30,8	58	152	9,99	267	252	90,0	210-216	74,06	Cărbune neimpregnat
22	100	324	146	475	3,15	100,0	213	558	37,6	325	313	98,4	224-225	74,93	Cărbune neimpregnat
23	114	350	143	440	3,05	71,8	213	558	37,5	341	339	98,7	224-225	74,47	Cărbune neimpregnat
24	134	264	127	250	1,58	28,7	21,6	56,7	4,02	250	235	90,5	210-215	70,72	Cărbune neimpregnat
25	153	225	127	186	1,28	11,5	21,6	56,7	3,93	207	184	83,6	213-216	73,65	Cărbune neimpregnat
26	147	260	127	224	1,46	17,3	21,6	56,7	3,95	238	212	83,5	205-210	71,12	Cărbune neimpregnat
27	146	202	135	187	1,23	26,3	21,6	56,7	3,82	180	161	81,5	208-221	74,61	Cărbune impregnat 4,23% Fe; sol. $FeCl_3$ 20%, 1 h; uscat la 300°C 2 h
28	142	295	145	302	2,05	39,7	30,0	78,6	4,98	283	259	89,6	218-224	74,46	Cărbune impregnat 4,23% Fe; sol. $FeCl_3$ 20%, 1 h; uscat la 300°C, 2 h
29	146	251	145	284	1,43	34,8	32,5	85,2	5,39	253	238	96,1	215-221	74,43	Cărbune impregnat 4,23% Fe; sol. $FeCl_3$ 20%, 1 h, uscat la 300°C, 2 h
30	149	262	127	222	1,45	15,6	32,5	85,2	5,95	253	232	90,3	210-223	74,70	
31	159	257	127	205	1,37	9,2	20,6	54,0	3,71	239	214	84,9	221-223	74,25	
32	157	232	127	187	1,29	10,0	21,6	56,7	3,90	225	192	84,3	222-224	74,72	
33	129	293	127	290	2,17	35,3	21,6	56,7	4,06	280	256	88,5	221-225	73,62	
34	149	263	160	282	1,46	46,1	14,2	37,3	2,18	258	234	90,5	215-225	74,15	Cărbune impregnat 6,17% Fe; sol. $FeCl_3$ 20% 1 h, uscat la 250—300°C, 2 h
35	136	267	160	315	1,58	60,7	21,6	56,7	3,36	268	261	99,5	216-224	74,50	Cărbune impregnat 6,17% Fe; sol. $FeCl_3$ 20% 1 h, uscat la 250—300°C, 2 h
36	180	263	140	206	1,28	6,3	21,6	56,7	3,49	248	232	89,7	220-225	72,35	Cărbune impregnat 6,17% Fe; sol. $FeCl_3$ 20% 1 h, uscat la 250—300°C, 2 h
37	137	279	140	284	2,02	34,7	21,6	56,7	3,73	271	260	95,0	219-223	73,12	Cărbune impregnat 6,17% Fe; sol. $FeCl_3$ 20% 1 h, uscat la 250—300°C, 2 h
38	163	272	138	230	1,40	15,0	32,5	85,2	5,48	268	261	97,6	221-225	74,39	Cărbune impregnat 6,17% Fe; sol. $FeCl_3$ 20% 1 h, uscat la 250—300°C, 2 h
39	139	272	125	246	1,57	23,6	32,5	85,2	6,05	264	260	97,4	221-225	74,47	Cărbune impregnat 6,17% Fe; sol. $FeCl_3$ 20% 1 h, uscat la 250—300°C, 2 h
40	145	257	160	282	1,46	50,0	14,2	37,3	2,18	245	224	88,9	220-225	74,07	Cărbune impregnat 6,13% Fe; sol. $FeCl_3$ 25% 1 h, uscat la 200°C 2 h
41	144	268	160	298	1,52	52,0	21,6	56,7	3,32	256	248	94,5	221-227	74,43	Cărbune impregnat 6,3% Fe; sol. $FeCl_3$ 25% 1 h, uscat la 150°C, 3 h
42	149	266	160	285	1,47	46,2	14,2	37,3	2,17	245	211	80,7	218-222	72,99	Cărbune impregnat 6,3% Fe; sol. $FeCl_3$ 25% 1 h, uscat la 150°C, 3 h
43	127	260	160	328	2,03	71,7	14,2	37,3	2,23	260	238	93,7	215-221	73,79	Cărbune impregnat 6,3% Fe; sol. $FeCl_3$ 25% 1 h, uscat la 150°C, 3 h
44	151	259	160	277	1,44	45,2	14,2	37,3	2,16	244	214	84,5	210-216	73,64	Cărbune impregnat 7,3% Fe; sol $FeCl_3$ 25% 1 h, uscat la 200°C, 2 h
45	148	266	160	288	1,48	47,8	14,2	37,3	2,32	214,5	159,5	61,0	190-196	72,35	Cărbune impregnat cu $AlCl_3$
46	121	221	160	312	1,57	61,8	20,60	56,7	3,40	229	213	92,40	224-225	74,43	Cărbune impregnat cu 6,13% Fe
46a	129	311	160	286	1,47	25,5	20,60	56,7	3,39	288	281	95,30	223-225	74,21	Pentru determinarea duratei activităţii cărbunelui s-au efectuat patru şarje consecutive pe acelaşi cărbune.
46b	138	265	160	307	1,55	58	20,60	56,7	3,36	242	225	87	222-225	74,22	
46c	137	251	160	294	1,50	59,5	20,60	56,7	3,35	242	230	93,5	220-224	73,52	
46d	142	326	160	371	2,19	53,5	20,60	56,7	3,33	301	225	69,8	210-219	74,48	

Observaţii

a) S-a folosit cărbune activ granulat tip STAS.

b) Impregnarea cărbunelui se face prin introducerea acestuia în soluţia de $FeCl_3$ (sau de aluminiu) unde se ţine 60 s, se filtrează soluţia, iar cărbunele se usucă la 250—300°C circa două ore.

Tabela 9

OBŢINEREA TRICLORBENZENULUI DIN IZOMERI INACTIVI AI HCH, ÎN FAZĂ DE VAPORI

Nr. crt.	HCH		Durata, h	Cărbune activ		Temperatura, °C	Timpul de contact, s	Triclorbenzen randament,		Observaţii
	g/h	total, g		g	cm³			g	%	
1	324	302	0,56	20	52,3	250—270	7,55	181	96,3	S-a lucrat cu cărbune activ neimpregnat
2	710	332	0,28	14	36,5	250—270	2,41	186,0	90,4	
3	797	303	0,23	14	36,5	250—270	2,52	18,3	9,65	S-a lucrat cu cărbune impregnat cu $FeCl_3$; 5,57% fier.

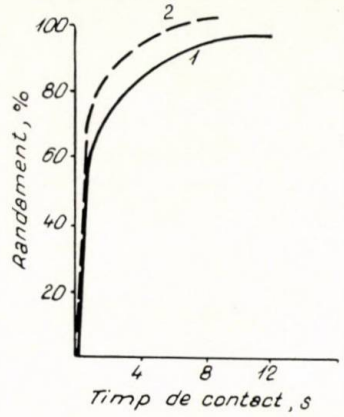


Fig. 3. Variaţia randamentului funcţie de timpul de contact pe cărbune neimpregnat:

1. – temp = 360—380°C; *2* – temp. = 520–540°C, exces clor 100%.

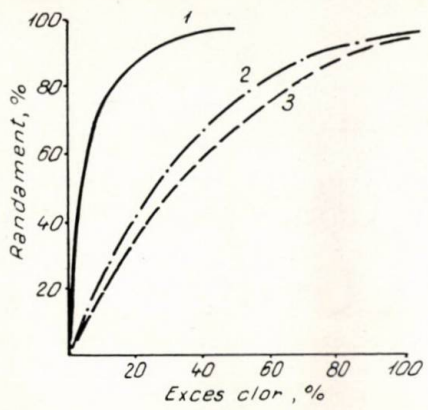


Fig. 4. Variaţia randamentului funcţie de excesul de clor pe cărbune neimpregnat:

1 – timp de contact 9 — 10 min; *2* – timp de contact 7 — 8 min; *3* – timp de contact 5—6 min.

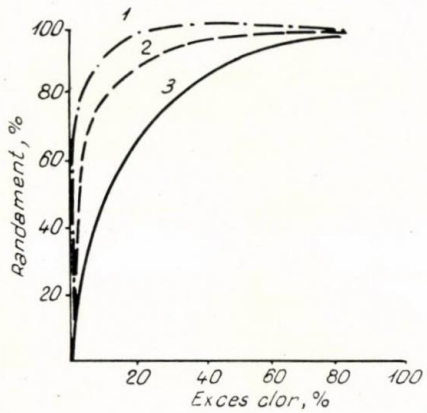


Fig. 5. Variaţia randamentului funcţie de excesul de clor pe cărbune impregnat:

1 — timp de contact 5–6 s; *2* — timp de contact 3–4 s; *3* — timp de contact 2–2[30]s.

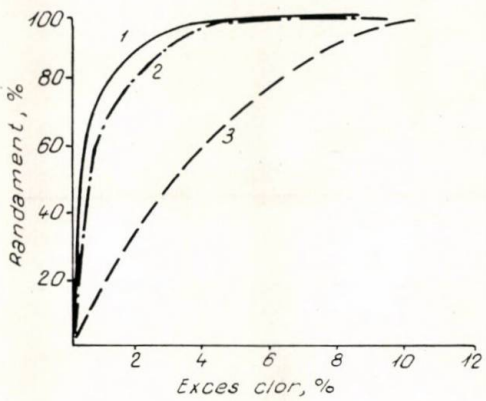


Fig. 6. Variaţia randamentului funcţie de timpul de contact (t = 320°C);

1 — exces de clor 40% (cărbune impregnat); *2* — exces de clor 96—100% (cărbune neimpregnat); *3* — exces de clor 45—60% (cărbune neimpregnat).

În cadrul lucrărilor în legătură cu clorurarea HCH în fază de vapori, au fost efectuate lucrări preliminare pentru obţinerea triclorbenzenului din HCH inactiv, pe aceeaşi instalaţie, cu acelaşi tip de cărbune, neimpregnat; în sistem se introduce numai HCH.

Rezultatele sînt cuprinse în tabela 9.

Concluzii

În vederea obţinerii HCB din HCH inactiv, într-o singură fază s-au experimentat următoarele procedee: oxidarea cu acid clorsulfonic, clorurarea în fază topită şi clorurarea în fază gazoasă.

În urma lucrărilor efectuate se pot trage următoarele concluzii:

Procedeul de oxidare cu acid clorsulfonic nu este indicat.

Procedeul clorurării în stare topită permite obţinerea de randamente practic cantitative şi a unui produs de calitate foarte bună, motiv pentru care este indicat pentru industrializare.

Procedeul clorurării în fază de vapori dă cele mai bune rezultate, sub aspectul productivităţii, în condiţiile arătate; de asemenea există posibilitatea obţinerii, pe aceeaşi instalaţie, a triclorbenzenului, în condiţii foarte avantajoase.

Pentru realizarea acestui studiu — care a comportat un volum mare de lucrări — au colaborat următorii tovarăşi: sinteză: Maria Belsadschi, C. Ghenu, V. Neniteanu; analize; Maria Belsadschi.

Bibliografie

1. Anghelescu, N. În: Rev. Chim. **11**, nr. 8, aug. 1960, p. 458–463.
2. *** În: J. Agr. Food. Chem., nr. 9, sept. 1959, p. 735.
3. Duran, R. şi Fischer, G. În: Plant Diseases Reptr., 1959, p. 880–888 C. A. 1959, 22 689*b*.
4. Vintilă, E. şi Papadopol, E. În: Bul. ştiinţific Acad. R.P.R., secţia de ştiinţe biologice t III, nr. 2, 1951 p. 317.
5. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, **6**, 1951, p. 994.
6. *** În: Agr. Chemicals, nr. 7, iul. 1957, p. 42.
7. *** Brevet englez 754640; C. A. 1957, 4 640*a*.
8. *** Brevet R.F.G. 955231; C. A. 1959, 12 235*h*.
9. Huntress, E. H. şi Carten, F. H. În: J. Amer. Chem. Soc., **62**, mart. 1940, p. 513.
10. *** Brevet R.F.G. 942266; C.A. 1959, 5 578*f*.
11. *** Brevet S.U.A. 2792434; C.A. 1957, 10 829*i*.
12. *** Brevet R.F.G. 891841; C.A. 1955, 10 571*a*.
13. *** Brevet R.F.G. 879836; C.A. 1955, 10 570*i*.
14. *** Brevet englez 734418; C.A. 1956, 8 722*h*.
15. *** Brevet englez 711172; C.A. 1955, 11 700*d*.
16. *** Brevet U.R.S.S. 104226; C.A. 1957, 8 786*a*.
17. *** Brevet U.R.S.S. 113133; C.A. 1959, 4 205*h*.
18. *** Brevet japonez 7572 (55); C.A. 1957, 17 989*f*.
19. *** Brevet S.U.A. 2806070; C. A. 1958, 12 908*g*.
20. *** Brevet spaniol 203044; C.A. 1955, 2 496*b*.
21. *** Brevet S.U.A. 2886606; C.A. 1959, 19 971*i*.
22. *** Brevet S.U.A. 2778860; C.A. 1957, 6 077*b*.
23. *** Brevet R.F.G. 888540; C.A. 1955, 10 570*d*.
24. *** În: Chim. et Ind. nr. 4, apr. 1960, p. 557.
25. *** Brevet englez 737563; C.A. 1957, 1 261*i*.
26. *** Brevet S.U.A. 2852571; C.A. 1959, 12 235*i*.
27. *** Brevet R.F.G. 1005051; C.A. 1959, 17 054*c*.
28. Rieche, A şi Fischer, W. În: Angew. Chemie **69**, 1957, p. 482.
29. Fürst, H. şi Dietz, H. J. Chem. Techn., nr. 9, sept. **1957**, p. 657–661.
30. Groggins, P. H. Unit Processes in Organic Synthesis, 1958, p. 218.

Felicia Brodman şi Ruxandra Pascalide

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA FTALOCIANINEI DE CUPRU CLORURATE*

Ftalocianina de cupru clorurată este un produs organic cu molecula compusă din patru nuclee izoindolice, cu hidrogenii din nucleele benzenice substituiţi cu 1—16 atomi de clor şi avînd în centrul moleculei un atom de cupru legat coordinativ de cei patru atomi de azot centrali (fig. 1).

Ftalocianinele s-au impus ca pigmenţi cu utilizări multiple în domeniul materialelor plastice, cernelurilor tipografice, lacurilor, cauciucului etc. datorită rezistenţei excelente la lumină şi stabilităţii lor deosebit de mari; astfel, ftalocianina de cupru sublimă fără descompunere la temperaturi ridicate (550—580°C), se dizolvă în acid sulfuric concentrat şi reprecipită nemodificată la diluare, este total insolubilă în apă şi în solvenţi uzuali şi rezistă la diverşi agenţi chimici.

Printre foarte numeroşii derivaţi ftalocianinici cunoscuţi, unul dintre cei mai importanţi şi mai utilizaţi este ftalocianina de cupru clorurată (ftalocianina verde), care posedă aceleaşi proprietăţi excelente specifice ftalocianinelor şi aceeaşi nuanţă strălucitoare.

Obiectul prezentei lucrări îl constituie obţinerea ftalocianinei verzi de cupru prin clorurarea ftalocianinei albastre.

Prin substituţia parţială sau totală a atomilor de hidrogen din nucleele benzenice ale moleculei de ftalocianină de cupru albastră, culoarea acesteia se modifică de la albastru prin albastru-verzui spre verde. În procesul de clorurare nu numai numărul atomilor de clor substituiţi influenţează culoarea produsului final, ci şi poziţia pe care aceştia o ocupă în nucleul benzenic. Astfel, substituţia în poziţiile *4* şi *5* are un efect slab asupra culorii, produsul octaclorurat fiind încă albastru, substituţia în poziţia *3* şi *6* are un efect batocrom, culoarea trece spre verde şi devine verde-intens în cazul înlocuirii tuturor atomilor de hidrogen, ftalocianina rezultată avînd în moleculă 16 atomi de clor. Produşii cei mai valoroşi sînt aceia care conţin 15—16 atomi de clor în moleculă.

★

Procedeele de obţinere a ftalocianinei de cupru clorurate sînt extrem de numeroase şi variate; în cele ce urmează vom căuta să le prezentăm pe cît posibil schematic.

Ca principiu general ftalocianina albastră de cupru este supusă clorurării într-un mediu de reacţie anorganic sau organic (topitură sau solvent), utilizînd ca agenţi de halogenare clorul sau compuşi care conţin clor reactiv, reacţia putînd decurge la presiune atmosferică sau la presiune ridicată.

1. Ca mediu de reacţie anorganic se utilizează o topitură constituită în majoritatea cazurilor din $AlCl_3$ în amestec cu NaCl sau cloruri de Fe, Ni, Cu, Sb sau S, halogenarea realizîndu-se cu clor gazos la temperaturi de pînă la 200°C, timpul necesar reacţiei atingînd şi 50 de ore. Un alt procedeu realizează halogenarea în topitura formată din $AlCl_3$, NaCl, HSO_3Cl şi NaF.

Ftalocianinele obţinute prin aceste procedee au un conţinut de clor între 30,6 şi 48,4% (între 7 şi 15 atomi de clor în moleculă), viteza de clorurare fiind mai mare în primele 10 ore, cînd se substituie circa 10 atomi de hidrogen. Pentru un produs cu conţinut de 47—48% clor sînt necesare 40—50 ore de reacţie, în cazul halogenării în topitură de $AlCl_3$ şi NaCl (tabela 1). Se observă de asemenea că pe măsura avansării clorurării procentul de impurităţi creşte, apărînd astfel necesitatea purificării pigmentului înainte de utilizare.

Tabela 1

Durata clorurării, h	Clor, %	Atomi Cl/mol	Impurităţi, %
5	30,6	7	3,5
10	38,2	10	14,2
20	42,9	12	19,4
40	47,8	14	26,2
50	48,4	14—15	28,4

2. Pentru clorurarea ftalocianinei de cupru în topitură organică se recomandă utilizarea ca mediu de reacţie a produşilor: *p*-toluensulfoclorură, anhidridă ftalică, anhidridă ftalică clorurată sau amestecul lor, acid benzensulfonic, *p*-clorbenzensulfonic etc., în unele cazuri cu adaos de catalizator, halogenură de Al, Sb sau P. Agentul de clorurare este clorul gazos, temperatura necesară fiind funcţie de mediul de reacţie utilizat, putînd ajunge la 270°C.

În tabela 2 se poate urmări variaţia conţinutului de clor funcţie de temperatură şi durată, pentru halogenări în *p*-toluensulfoclorură şi anhidridă ftalică.

Pe lîngă temperaturi relativ ridicate şi durate mari de reacţie necesare obţinerii unei ftalocianine cu 14—15 atomi de clor în moleculă, un inconvenient al acestui procedeu îl constituie apariţia în timpul procesului a unor produşi secundari de reacţie, în special produşi de clorurare ai topiturilor, care impurifică ftalocianina.

3. Clorurarea în solvent se realizează cu clor gazos la temperaturi cuprinse între 150 şi 200°C, în 10—40 de ore, în prezenţă de catalizatori. Procentul maxim de clor introdus în moleculă este de circa 47% (14 atomi de clor) în condiţiile reacţiei în triclorbenzen, 30 de ore la 200°C. În tabela 3 sînt date cîteva exemple de clorurare în solvent.

Tabela 2

Mediul de reacţie	Temperatura, °C	Durata clorurării, h	Clor, %	Atomi Cl/mol	Observaţii
p-toluensulfoclorură	130	10	30,1	7	$AlCl_3$ catalizator
	100	20	40,1	10—11	$AlCl_3$ catalizator
	100	30	41,4	11	Fără catalizator
Anhidridă ftalică	250	5	41,8	11	Fără catalizator
	260	7	45,2	~13	Fără catalizator
	260	10	46,7	~14	Fără catalizator
	260	12	48	14—15	Fără catalizator

* Caracterizat invenţie de către Comisia de invenţii O.S.I. cu valabilitate de la 7 decembrie 1962.

Ca și în cazul clorurării în topitură organică, există și aici posibilitatea clorurării însăși a solventului utilizat ca mediu, ceea ce implică purificarea riguroasă a ftalocianinei clorurate.

4. În cazul reacției la presiune ridicată se clorurează ftalocianina albastră de cupru în tetraclorură de carbon sau alți solvenți cu clor sau compuși cu clor reactiv (SO_2Cl_2, $SOCl_2$, SCl_2, etc.) la temperaturi cuprinse între 150 și 300°C. Ca și în cazurile precedente, produsul reacției necesită purificări pentru a căpăta proprietățile impuse acestui pigment.

În figura 2 se arată variația conținutului de clor, funcție de durata de reacție pentru procedeele citate.

Se constată că pentru a obține ftalocianină cu 14 atomi de clor în moleculă durata reacției este de cel puțin 12 ore, necesitînd în unele cazuri chiar 50 de ore. La durate de reacții de ordinul a 2 pînă la 5 ore, procentul maxim atins este de 11 atomi de clor în cazul realizării sintezei în topitura de anhidridă ftalică. Cea mai avantajoasă ar părea halogenarea în topitura anorganică și — deși ridică probleme de purificare a produșilor de

Tabela 3

Solventul	Temperatura, °C	Durata clorurării, h	Clor, %	Atomi Cl/mol	Observații
Triclorbenzen	150	10	24,2	5—6	$AlCl_3$ catalizator
	200	10	25,3	5—6	$AlCl_3$ catalizator
	200	15	25,8	5—6	$AlCl_3$ catalizator
	200	30	47,1	14	$AlCl_3$ catalizator
Nitrobenzen	170	2	21,5	4—5	$AlCl_3$ catalizator
	170	4	24,9	5—6	$AlCl_3$ catalizator
	170	6	25,6	5—6	$AlCl_3$ catalizator
	140	18	34,7	8—9	$AlCl_3$ catalizator
	150	14	33,4	8	$AlCl_3$ catalizator
Bromnaftalină	200	20	25,2	5—6	$AlCl_3$ catalizator
	200	40	25,8	5—6	$AlCl_3$ catalizator

reacție — destul de interesante din punctul de vedere al gradului de halogenare apar și procedeele care realizează clorurarea în topitura organică sau solvent organic; în consecință, cercetarea a fost condusă pe aceste direcții.

Partea experimentală

Încercările noastre inițiale au mers pe linia clasică indicată de literatura de specialitate, realizînd clorurări în topitura anorganică, organică și în solvent. Astfel s-au efectuat unele încercări clorurînd ftalocianina albastră cu clor gazos în topitura anorganică constituită din $AlCl_3$ și NaCl în raportul 100:18. Amestecul se topește la 130—140°C și sub agitare, la 155—165°C se adaugă ftalocianină albastră de cupru, apoi la 190—200°C se introduce clor uscat. După o durată de reacție care în unele cazuri a atins 50 de ore, topitura fierbinte se toarnă în apă acidulată cu HCl pînă la reacție acidă la hîrtia de Congo, apoi se filtrează, se spală pînă la reacție neutră și se usucă. În cadrul acestui procedeu s-au încercat unele modificări în sensul adăugării de $CuCl_2$ sau HSO_3Cl în topitură, urmărind în același timp și influența temperaturii și a duratei de reacție asupra mersului clorurării. Rezultatele cele mai bune s-au obținut atunci cînd s-a adăugat topiturii HSO_3Cl, produșii rezultați în acest caz, după aproximativ 7 ore de reacție la 200°C, avînd un conținut de clor cuprins între 31,4 și 45,4% (9—13 atomi).

În aceeași topitură — $AlCl_3$—NaCl— tot la 200°C, barbotînd clor gazos, s-a obținut un produs cu 45,5% clor după 25—30 de ore de reacție.

În afară de faptul că prin acest mod de lucru nu s-a depășit, în condițiile arătate, gradul de clorurare de 45% și că au fost necesare durate de reacție destul de lungi, procedeul a mai prezentat marele dezavantaj că, la variații mici de temperatură, fluiditatea masei de reacție a scăzut pînă la imposibilitatea agitării. Masa fiind prea vîscoasă, reacția nu a decurs normal, procedeul nu a fost perfect reproductibil. În același timp ftalocianinele obținute au necesitat, în cele mai multe cazuri, purificări sau tratamente fizice pentru îmbunătățirea calității.

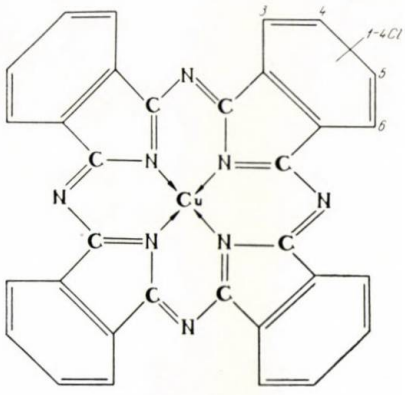


Fig. 1. Ftalocianina de cupru clorurată.

Aceleași inconveniente le-au prezentat produșii obținuți prin halogenarea în topitură organică. S-a lucrat în mediu de anhidridă ftalică, pe care literatura de specialitate îl indică drept cel mai potrivit. Temperatura de regim a fost de 250—260°C.

Halogenarea în solvent — triclorbenzen — a decurs foarte lent, așa cum, de altfel, este cunoscut, în plus necesitatea unei instalații pentru recuperarea solventului și prezența unor produși secundari în ftalocianina obținută au făcut procedeul neinteresant.

★

Concluziile în urma încercărilor preliminare au dus la ideea că halogenarea în topitura anorganică este de preferat, deoarece produșii reacției posedă un grad de clorurare ridicat (13—14 atomi de clor/mol), iar purificarea lor nu pune probleme de natura acelora care apar în cadrul halogenării în topitură sau solvent organic.

Inconvenientul metodei rămîne totuși fluiditatea scăzută a masei de reacție și pericolul blocării la variații de temperatură.

★

În urma acestor încercări s-a ajuns la un procedeu nou de obținere a ftalocianinei clorurate care înlătură dezavantajele arătate și permite obținerea unor ftalocianine cu grad înalt de clorurare (14—16 atomi de clor/mol), la temperaturi de pînă la 175°C și cu durate de reacție surprinzător de mici, maximum o oră. Ftalocianina clorurată obținută nu necesită prelucrări spe-

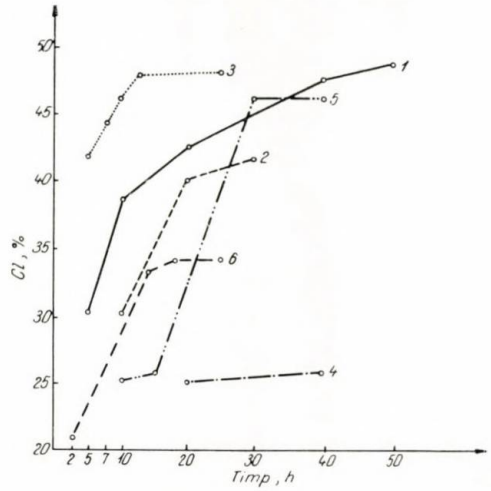


Fig. 2. Variația conținutului de clor, funcție de durata de reacție: *1* — topitură anorganică; *2* — *p*-toluensulfoclorură; *3* — anhidridă ftalică; *4* — bromnaftalină; *5* — triclorbenzen; *6* — nitrobenzen.

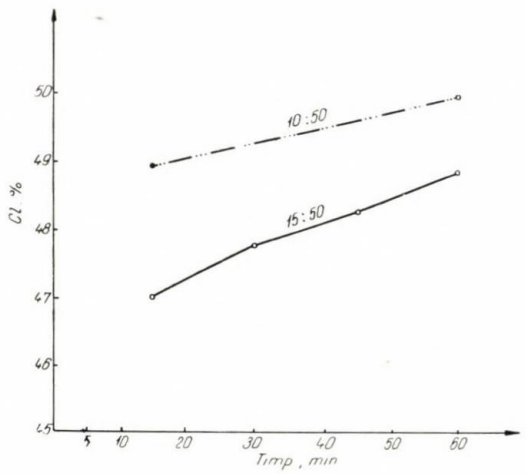


Fig. 3. Variația conținutului de clor, funcție de durata reacției și de raportul ftalocianină: acid clorsulfonic.

ciale în urma sintezei, posedînd calitățile corespunzătoare produsului dorit.

Sinteza constă în clorurarea ftalocianinei albastre de cupru într-o topitură de $AlCl_3$ și $SOCl_2$, în care, după introducerea la 45—50°C a ftalocianinei albastre, se adaugă HSO_3Cl la 130—140°C, menținîndu-se apoi la 165—175°C, temperatura de reflux, 15—60 min. După diluarea în apă a masei de reacție se filtrează și se spală ftalocianina verde pînă la reacție neutră.

În cadrul acestui mod de lucru s-au efectuat o serie de încercări în care s-au variat factorii:

1. Cantitatea de clorură de tionil.
2. Raportul molar ftalocianină: HSO_3Cl.
3. Durata adăugării HSO_3Cl.
4. Durata reacției.

În tabela 4 se arată unele dintre încercările realizate și rezultatele obținute.

Raportul optim $AlCl_3$: $SOCl_2$ este 100:85 (în greutate), raport care a dus la un produs corespunzător, cu textura moale, utilizabil fără a fi necesară vreo purificare sau pastificare acidă. În cazul utilizării unei cantități mai mici de $SOCl_2$ se obține un pigment cu textură mai dură, care necesită pastificare acidă ulterior sintezei.

Se remarcă obținerea de rezultate bune, randamente între 90 și 97%, produși înalt cloruraţi și cu textura moale atunci cînd se lucrează cu raportul ftalocianină albastră de cupru: HSO_3Cl de 10:50 și 15:50. Acest raport influențează numai numărul de atomi de clor substituiți, așa cum se arată în figura 3.

Tabela 4

Nr. exp.	$AlCl_3$, g	$SOCl_2$, g	Ftalocianină: HSO_3Cl, g	Durată reflux, min	Temperatură reflux, °C	Cl, %	Atom Cl/mol	Cantitate pigment %, 100% g	Randament, %
28	100	97	7:50	60	170—180	49,6	16	13	96
30	100	97	7:50	60	185	50	16	12,9	95,5
33	100	75	10:50	60	175—180	49,7	16	18,8	97
34	100	75	15:50	60	175—180	49,25	15	28,7	98,2
37	100	75	15:50	15	170	47	14	26,4	90
38	100	75	15:50	15	170	48,2	14—15	25,7	88
39	100	85	15:20	15	160—165	42,8	11—12	22	75
40	100	85	15:50	60	170—175	48,8	15	28	96
41	100	85	10:50	60	170—175	49,9	16	19	97,5
42	100	85	15:50	15	170—175	47,2	14	25,8	89
43	100	85	10:50	15	170—175	48,95	15	17,6	90

La raportul 15:50 ftalocianină: HSO_3Cl corespunde pentru o durată de reacție de 15 min un produs clorurat cu 14 atomi de clor/mol (47% clor), iar la 60 min un produs cu 15 atomi clor/mol (48,6%).

Lucrînd cu un raport 10:50 ftalocianină: acid clorsulfonic, după 15 min de menținere la temperatura de regim se obține un produs cu 15 atomi de clor (48,7—49%), iar după 60 min durată de reacție, un produs cu 16 atomi de clor în moleculă (49,6—50%).

S-a constatat că durata minimă la introducerea HSO_3Cl este de 30 min; sub această limită există pericolul ambalării reacției.

Așa cum a rezultat din cercetările noastre, reacția poate fi ușor condusă după gradul de clorurare dorit, cu rezerva că la durate mai mici de reacție randamentele sînt ceva mai scăzute, circa 90%, față de 96—97% pentru durata maximă de reacție (o oră). Este de menționat că în toate cazurile masa de reacție este perfect fluidă, iar produșii obținuți posedă un grad înalt de puritate, circa 99%, și calități tinctoriale remarcabile.

În ceea ce privește mersul reacției, s-a presupus inițial că s-ar produce o sulfoclorurare a ftalocianinei. Presupunerea a fost însă infirmată de faptul că produșii reacției în prezență de NaOH nu au devenit solubili în apă, deci nu se formase ftalocianină sulfoclorurată care să fi hidrolizat.

În concluzie, în prezența $AlCl_3$ reacția decurge în sensul formării produsului clorurat, și nu al celui sulfoclorurat, rolul $AlCl_3$, pe lîngă acela de mediu de reacție, fiind și de catalizator al reacției de clorurare prin intermediul unui mecanism electrofil.

Procesul de clorurare este facilitat de faptul că masa de reacție este perfect fluidă datorită prezenței în amestec a $AlCl_3$ în $SOCl_2$ și de faptul că, pe măsura clorurării, la adăugarea acidului clorsulfonic, masa de reacție rămîne fluidă, acidul clorsulfonic menținînd în soluție ftalocianina clorurată care s-a format.

Procedeul realizat prezintă interes prin aceea că se obțin ftalocianine cu conținut maxim de clor în moleculă, prin reacții conduse la temperaturi ușor de realizat și cu durate extrem de mici. Dacă se adaugă la aceasta puritatea, randamentul și înlăturarea prelucrării ulterioare sintezei, metoda poate fi considerată foarte avantajoasă.

Bibliografie

1. *** În: C.A. **30**, 1936, 4678 *8*, brevet englez 441332, brevet francez 791086
2. *** În: C.A. **31**, 1937, 4830 *2*, brevet englez 461268.
3. *** În: C.A. **32**, 1938, 1480 *2*, brevet francez 815088.
4. *** În: C.A. **32**, 1938, 4860 *6*, brevet englez 478256.
5. *** În: C.A. **32**, 1938, 8794 *9*, brevet S.U.A. 2129013.
6. *** În: C.A. **32**, 1938, 591 *3*, brevet englez 470079.
7. *** În: C.A. **33**, 1939, 7316 *8*, brevet francez 838009.
8. *** În: C.A. **33**, 1939, 4805 *7*, brevet englez 499415.
9. *** În: C.A. **33**, 1939, 6062 *3*, brevet englez 500471.
10. *** În: C.A. **33**, 1939, 3604 *2*, brevet englez 496970.
11. *** În: C.A. **35**, 1940, 1674 *8*.
12. *** În: C.A. **34**, 1941, 6465 *4*, brevet S.U.A. 2247752.
13. *** În: C.A. **35**, 1941, 7980 *4*, brevet S.U.A. 2253560.
14. *** În: C.A. **40**, 1946, 369 *2*, *3* brevet S.U.A. 2377685.
15. *** În: C.A. **45**, 1951, 8268 *a*, brevet S.U.A. 2556727.
16. *** În: C.A. **46**, 1952, 5329 *e*, brevet S.U.A. 2586598.
17. Venkataraman, K. The Chemistry of Synthetic Dyes, Ed. 1952, New York, 2, p. 1 132.
18. *** În: C.A. **48**, 1954, 2109 *d*, brevet japonez 2788.
19. Leibnitz, E., Theurer, H. J. În: Chem, Technik nr. 5, mai 1953, p. 179—186 C.A. 49, 1955, 8194 *b*.
20. Borodkin, V. F., Usaceva, C.V. În: J. prikl himii **29**, nr. 9, sept. 1956, p. 1 383—1 387.
21. *** În: C.A. **50**, 1956, 7143 *f*, brevet englez 736436.
22. *** În: J.S.D.C. nr. 73, 1957, p. 176.
23. *** În: C.A. **51**, 1957, 15968 *g*, brevet S.U.A. 2793214.
24. *** În: C.A. **52**, 1958, 19175 *h*, brevet S.U.A. 2840568.
25. *** În: C.A. **52**, 1958, 17751 *b*, brevet S.U.A. 2833784.
26. *** În: C.A. **52**, 1958, 4194 *f*, brevet german 929081.
27. *** În: C.A. **52**, 1958, 19175 *d*, brevet S.U.A. 2833782.
28. *** În: C.A. **53**, 1959, 9690 *g*, brevet S.U.A. 2873279.
29. *** În: J.S.D.C. 75, 1959, p. 620, brevet englez 821629.
30. *** În: C.A. **54**, 1960, 14720 *i* brevet S.U.A. 2930796.
31. *** În: J.S.D.C. **75**, 1960, p. 197.
32. *** În: Teintex **10**, 1960, p. 747.
33. *** În: C.A. **55**, 1961, 4007 *b*, brevet englez 843759.
34. *** În: J.S.D.C. **77**, 1961, p. 37, brevet englez 850237.
35. Brevet englez 474740, 1936.
36. Brevet englez 461268, 1936.
37. Brevet francez 1182424, 1959.
38. Brevet francez 1286156, 1961.
39. Brevet S.U.A. 3013017, 1961.
40. Brevet S.U.A. 3016384, 1962.
41. Brevet S.U.A. 3030379, 1962.

C. Călin și Elena Ionescu

STRUCTURA COLORANȚILOR ACIZI ȘI COMPORTAREA LOR COLORISTICĂ

Sînt aproape 90 de ani de cînd se vopsește cu coloranți acizi sintetici. Multe dintre produsele care au fost sintetizate la începutul acestei perioade au fost date uitării, dar o bună parte din sortimentul fabricat și folosit în prezent pe scară largă cuprinde produse descoperite în acel timp. Dat fiind că se lucrează de atîta vreme cu coloranți acizi, ar fi de presupus că problema vopsirii lînii în mediu acid cu coloranți anionici să nu mai prezinte probleme de rezolvat; cu toate acestea, vopsirea acidă a lînii, cu toată munca de cercetare efectuată, mai ales în ultimele decenii, mai prezintă destule capitole neexplorate. Între aceste capitole putem cita și pe acela care privește legătura dintre proprietățile vopsirii și structura colorantului.

În lucrarea de față ne-am propus să prezentăm unele aspecte ale acestei probleme, așa cum rezultă din cercetările noastre întreprinse cu ocazia selecționării coloranților acizi pentru folosirea lor rațională în diferite sectoare ale finisării textile. Cercetările noastre au avut un scop legat de aplicarea practică imediată a acestor produse. Generalizările care pot fi deduse din astfel de încercări nu au pretenția nici de a cuprinde totalitatea problemelor, nici de a adînci cercetările la nivelul necesar pentru a obține concluzii valabile la stabilirea legilor după care are loc vopsirea acidă a lînii. Cu toate acestea, unele rezultate obținute completează tabloul general al fenomenelor întîlnite atunci cînd anionul colorat iese din soluția apoasă și se concentrează pe fibra proteinică.

Pentru înțelegerea mai justă a interpretării rezultatelor noastre credem că este util a trece pe scurt în revistă unele aspecte teoretice legate de problema vopsirii lînii.

Teoria vopsirii acide a lînii

Coloranții acizi care se folosesc la vopsirea lînii, a mătăsii naturale sau a fibrelor poliamidice sînt săruri alcaline ale unor acizi organici. Structura acestor acizi este diferită de la individ la individ, și sistematizarea acestor coloranți se poate face mai bine după criteriile aplicatorilor decît după considerente chimice. În tabela 1 se dă clasificarea indicată de Vickerstaff după criteriile coloristice.

Aciditatea moleculei se datorește mai ales substituentului $-SO_3H$ și, în mai mică măsură, grupelor $-COOH$ sau $-OH$. W. Ender și A. Müller [1] au precizat că, în general, aciditatea diferitelor grupe sulfonice din aceeași moleculă este de aceeași mărime. Coeficientul de disociere al coloranților acizi este egal cu cel al acizilor tari, avînd o valoare $K \cong 10^{-1}$.

Procesul de vopsire, care se execută în mediu apos, la fierbere, corespunde de fapt neutralizării grupelor aminice ale lînii încărcate pozitiv. Lîna, ca și alte proteine, este reprezentată ca un ion amfoter în condițiile normale de vopsire. Schema generală a vopsirii este redată după Gilbert—Rideal de ecuația:

$$NH_3^+ - \text{lînă} - COO^- + H^+ - \text{colorant} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \text{colorant } NH_3^+ - \text{lînă } COOH.$$

Legarea colorantului de fibră se datorește forțelor ionice. În această expunere nu se vor discuta și celelalte teorii asupra vopsirii acide a lînii, cum ar fi teoria echilibrului de membrană a lui Donnan, cu toate că o serie de fenomene întîlnite la finisarea fibrelor proteinice pot fi explicate și prin această teorie. Concluziile emise de Gilbert—Rideal, avînd cea mai largă răspîndire, au fost luate în considerație și la analiza rezultatelor lucrărilor noastre.

Concomitent cu fixarea colorantului anionic are loc neutralizarea grupelor carboxilice ale lînii prin ionii de hidrogen. De fapt, este bine să se precizeze că legarea protonului are loc în mare măsură înaintea fixării de către fibră a anionului colorat. În prima fază a vopsirii, lîna leagă ionic anionul acidului mineral și ionul de hidrogen. Pe măsura desfășurării procesului de vopsire, anionul colorat înlocuiește pe fibră anionul acidului mineral. Între colorant și acid are loc deci o competiție pentru locurile reactive ale lînii; pînă la sfîrșit colorantul se fixează ionic de fibra proteinică, avînd afinitate mai mare decît acidul folosit pentru stabilirea *p*H-ului băii de vopsire.

Locurile reactive ale lînii fiind limitate, legarea colorantului anionic în mediu acid ar trebui să fie în raport stoechiometric cu valoarea echivalentului acid al fibrei proteinice. Într-adevăr încercările efectuate de Knecht [2], Speakman [3], Elliott [4] și Porai-Koșiț [5] au dovedit existența unui maximum corespunzător absorbției la echilibru a colorantului acid de către lînă. Valoarea lui este de 0,8—0,9 echivalent gram colorant pentru 100 g lînă, ceea ce corespunde sensibil cu cantitatea de acid mineral care poate fi legată ionic de lînă.

Izoterma legării colorantului de lînă poate fi redată în cele mai multe cazuri de o curbă de tip Langmuir (fig. 1).

Coloranții polibazici acționează la fel ca la o neutralizare obișnuită, păstrînd raportul stoechiometric, totuși fenomenul este mai complex. Încercările privind raportul stoechiometric pentru fibra poliamidică au fost executate de Mc Grew și alții [6].

Grupele sulfonice din molecula colorantului nu sînt așezate întotdeauna la distanțe corespunzătoare poziției grupelor reactive ale lînii. Pe lîngă aceasta, lîna nu este o substanță omogenă, astfel că anionii coloranți nu vor putea difuza în locurile cristalizate; ionul de hidrogen va pătrunde însă fără dificultate.

Tabela 1

Caracteristici	Coloranți de egalizare	Coloranți de proastă egalizare (de piuă)	Coloranți de piuă deosebit de rezistenți
*p*H-ul vopsirii	2—4	4—6	6—7
Rezistența la apă	slabă	bună	foarte bună
Egalizarea	bună	slabă	foarte slabă
Greutatea moleculară	medie	mare	foarte mare
Afinitatea	slabă	mare	foarte mare

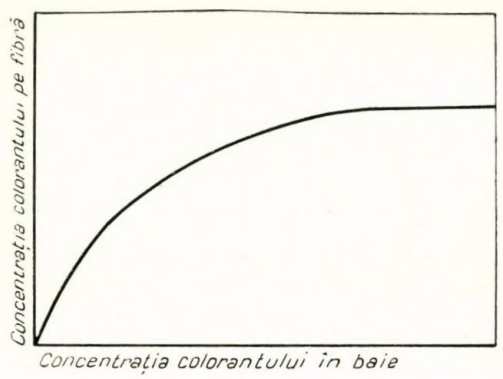


Fig. 1.

Presupunerea că anionul colorat polibazic neutralizează numai sarcinile electrice ale fibrei, ele fiind legate ionic numai de o singură grupă $-NH_3^+$, a cauzat diferite controverse în literatura de specialitate, lucru care nu permite încă tragerea unor concluzii definitive. De altfel, legarea ionului colorat, în cazul vopsirii acide, este reprezentată numai în cazuri ideale de ecuația indicată.

În general, izoterma legării colorantului anionic de lînă nu corespunde întocmai curbei model Langmuir. Se observă abateri care pot fi provocate fie de faptul că numărul de anioni și cationi reactivi pe fibra proteinică nu este corespunzător stoechiometric, fie de activitatea diferită a grupelor aminice încărcate pozitiv, care pot suferi influența grupărilor moleculare vecine. La o concentrație mai ridicată a anionului colorat pe fibră se poate observa, în multe cazuri, și o interacțiune a moleculelor de colorant, care influențează legarea anionului colorat.

Fixarea unei cantități de colorant mai mari decît echivalentul acid obișnuit poate fi observată în mediu puternic acid. În acest caz se poate admite o încărcare pozitivă a grupelor amidice din lanțul polipeptidic, deci crearea unor noi grupe reactive.

Pentru a explica abaterile de la curba Langmuir, pe lîngă aceste motive, trebuie subliniat și faptul că legarea colorantului anionic de lînă nu este provocată numai de forțe ionice. Dacă lucrurile ar decurge astfel, atunci coloranții acizi, indiferent de structura lor, ar trebui să se comporte toți la fel, în funcție de bazicitatea lor. Este cunoscut, însă, faptul că coloranții anionici se comportă foarte diferit, manifestînd afinități diferite față de lînă, în funcție de structura lor. Presupunerea că la legarea coloranților anionici intervin și alte forțe de cît cele ionice a fost dovedită în ultimul timp de mai mulți cercetători. Z o l l i n g e r și colaboratorii, analizînd comportarea unor fibre poliamidice față de coloranții acizi, au demonstrat că, pe lîngă cantitatea de colorant anionic fixat ionic, fibra adsoarbe o cantitate de produse nedisociate, prin mecanismul unei dizolvări [7]. Dacă manifestarea legăturilor de hidrogen este încă controversată, existența legăturilor van der Waals între lînă și molecula de colorant nedisociat este recunoscută [1, 8].

Aceste legături ionice și van der Waals se manifestă prin îmbunătățirea rezistenței vopsirii la tratamente umede și printr-o viteză mărită de epuizare a băii de vopsire. Aceasta determină luarea unor măsuri de precauție la aplicarea practică, altfel vopsirea va fi inegală. Colorantul va fi inegal repartizat pe materialul textil, care va apărea, în consecință, cu un aspect necorespunzător. Se va lucra conform tabelei 1 la un *p*H mai ridicat, micșorînd numărul grupelor aminice reactive, prin folosirea unui acid organic în locul acidului sulfuric. Se va încetini astfel viteza de epuizare a colorantului din flota de vopsire.

În mediu acid un mijloc obișnuit pentru a provoca o repartizare egală a colorantului pe suprafața textilă este folosirea unei cantități mărite de sulfat de sodiu. Mărind numărul de anioni SO_4^{2-} în baia de vopsire, competiția între ionii negativi pentru locurile reactive ale lînii se deplasează în favoarea ionului SO_4^{2-}. Astfel, legarea colorantului se va încetini și se va obține o vopsire egală.

Dacă *p*H-ul băii depășește punctul izoelectric al lînii, adaosul de sulfat de sodiu încetează să mai aibă un efect egalizator. În acest caz, micșorînd potențialul zeta al lînii, adaosul de electrolit va permite apropierea anionului colorat de fibră, va provoca dimerizarea ionilor și va înlesni legarea produsului după mecanismul dizolvării.

Forțele van der Waals se vor manifesta mai ales la vopsirea neutră a lînii, unde nu intervin decît foarte puține legături ionice. Colorantul anionic se află deci legat diferit de fibra proteinică după cum a fost vopsit în mediu neutru sau în baie acidă.

Th. V i c k e r s t a f f, comunicînd încercările lui P r e s t o n, arată astfel că lîna care a fost vopsită cu unii coloranți Carbolan are fie un caracter hidrofil, fie unul hidrofob, după cum vopsirea a fost executată în mediu acid sau neutru. Coloranții Carbolan posedă un substituent cu un lanț alifatic avînd un număr de atomi de carbon cuprins între C_4 și C_8. În cazul vopsirii neutre, molecula hidrofobă a colorantului se leagă prin forțe van der Waals de suprafața hidrofobă a lînii, iar grupele SO_3H^- ale colorantului fiind libere și îndreptate spre exterior conferă fibrei vopsite un caracter hidrofil. Invers, atunci cînd se vopsește în mediu acid, grupele sulfonice sînt legate ionic de lînă, lanțurile alifatice ale moleculei de colorant sînt îndreptate spre exterior, conferind vopsirii, în acest caz, un caracter hidrofob.

Este de menționat că în cazul vopsirii industriale nu se atinge nici o dată un echilibru termodinamic. În timpul vopsirii, anionul colorat difuzează încet spre interiorul fibrei, astfel că la analiza comportării unui colorant la vopsire factorul dinamic nu poate fi neglijat. Pe lîngă aceasta, legarea colorantului de fibră este un fenomen reversibil, și, în timpul vopsirii, colorantul fixat se redizolvă pentru a se depune în alt loc. Procesul de redizolvare și fixare repetîndu-se mereu, colorantul migrează.

Tabela 2

EPUIZAREA COLORANȚILOR ACIZI ÎN CAZUL PROCEDEELOR DE VOPSIRE INDICATE ÎN CARTELĂ

Nr. crt.	Colorantul	Epuizarea în %, la procedeul I	II	III	IV
1	Tartrazina	95,5	86,8	68,0	7,0
2	Galben acid L conc.	82,6	68,9	67,8	23,5
3	Galben metanilic	95,2	92,0	88,2	41,8
4	Portocaliu acid G	88,6	80,6	65,0	17,0
5	Portocaliu acid conc.	87,0	81,2	74,2	31,6
6	Portocaliu acid R	95,9	85,5	71,7	17,4
7	Roșu acid	99,8	99,6	19,3	90,1
8	Ponso acid special	97,4	93,1	81,3	24,6
9	Ponso acid 4R	98,9	94,6	83,2	12,0
10	Roșu acid 6A	98,2	96,6	81,9	23,5
11	Roșu acid AV	97,6	96,4	94,5	66,8
12	Roșu acid strălucitor G	92,5	82,6	68,9	16,3
13	Roșu acid strălucitor 3A	94,8	86,0	76,4	17,1
14	Bordo acid G	75,2	67,4	57,2	16,9
15	Bordo acid A	98,4	96,5	92,6	37,7
16	Roșu acid 2A	93,6	86,0	74,1	20,9
17	Roșu acid strălucitor 6A	89,8	77,4	61,4	13,8
18	Violet acid 2R	94,6	91,3	87,5	48,7
19	Albastru acid R	98,8	96,7	93,0	13,0
20	Albastru acid A	99,7	99,5	97,2	30,0
21	Albastru acid rezistent 5R	99,1	98,7	98,2	92,6
22	Albastru acid rezistent V	98,2	98,7	96,2	96,1
23	Brun acid rezistent R	97,0	96,2	95,3	82,4
24	Verde acid O	98,1	96,6	90,3	45,0
25	Negru acid	99,5	98,6	96,7	42,9
26	Negru acid rezistent 2A	98,8	98,0	97,0	95,7
27	Negru acid 10 A	98,7	94,5	79,3	28,4

Lucrări experimentale

a) Curbele de epuizare ale coloranților acizi din sortimentul R.P.R. în funcție de p*H*

S-a arătat importanța concentrației ionilor de hidrogen în baia de vopsire. Ne-am propus să stabilim, în condiții normale de vopsire, comportarea coloranților acizi în funcție de *p*H. Pentru aceasta a fost determinată epuizarea procentuală a fiecărei vopsiri, în intensități tip, la diverse valori de *p*H variind între 2,5 și 8,2. Măsurătorile au fost executate cu ajutorul unui *p*H-metru la sfîrșitul determinării, după ce probele au fost răcite la temperatura de 20°C. Curbele de epuizare au fost trasate pentru

Tabela 3

REZISTENȚELE LA APĂ RECE ȘI FRECARE UMEDĂ ȘI USCATĂ ALE COLORANȚILOR ACIZI

Nr. crt.	Colorantul	Procedeul de vopsire	Valoarea *p*H	Epuizarea, %	Rezistența la apă rece	Rezistența la frecare	
						uscată	umedă
1	Tartrazină	I	2,97	95,5	4–5 5 5	5	5
		II	3,94	86,8	4 5 5	5	5
		III	4,61	68,0	4 5 5	5	5
2	Galben acid L	I	3,04	82,6	4–5 3–4 4–5	5	4–5
		II	4,23	68,9	4–5 3–4 4–5	5	4–5
		III	5,03	67,8	4–5 3–4 4	5	4–5
3	Galben metanilic	I	2,64	95,2	4–5 3 4–5	4–5	4
		II	3,66	92,0	4 2–3 4–5	4–5	4
		III	4,55	88,2	4–5 2–3 4	4–5	4–5
4	Portocaliu acid G	I	2,68	88,6	4 3–4 4–5	4–5	4
		II	4,05	80,6	4 3–4 4	4–5	4–5
		III	4,74	65,0	4 3–4 4	4–5	4–5
5	Portocaliu acid concentrat	I	2,64	87,0	4–5 2–3 3–4	4	3–4
		II	3,95	81,2	4 2–3 3–4	4	3–4
		III	4,72	74,2	4–5 2–3 3	4	3–4
6	Portocaliu acid R	I	2,20	95,9	4–5 3–4 4–5	4–5	4
		II	3,97	85,5	4–5 3 4	4–5	4
		III	4,71	71,7	4 3 3–4	4–5	4–5
7	Roșu acid G	I	2,72	99,8	4–5 5 5	4–5	4
		II	4,03	99,6	4–5 5 5	4–5	4
		III	4,73	99,3	4 5 5	4–5	4
		IV	8,14	90,1	4 4–5 5	4–5	4
8	Ponso acid special	I	2,64	97,4	4–5 3–4 4	4	3
		II	4,05	93,1	4–5 3 3	4	3
		III	4,71	81,3	4–5 2–3 2–3	4	3
9	Ponso acid 4R	I	2,57	98,9	4–5 4 5	4	3–4
		II	3,90	94,6	4–5 3–4 4–5	4	3
		III	4,63	83,2	4–5 3 3–4	4	3–4
10	Roșu acid 6A	I	2,05	98,2	4 3–4 4	3–4	3–4
		II	2,94	96,6	4 3 4	3–4	3–4
		III	4,66	81,9	4 2–3 3–4	3–4	3–4
11	Roșu acid AV	I	2,61	97,6	3–4 3–4 3–4	4	4
		II	3,90	96,4	3–4 3 3	4	4
		III	4,68	94,5	4 2–3 3	4	4
		IV	8,15	66,8	4 2 2–3	4	4
12	Roșu acid strălucitor G	I	2,59	92,5	4–5 4 4–5	4	4
		II	3,86	82,6	4–5 4–5 4–5	4	4
		III	4,60	68,9	4 4 4	4	4
13	Roșu acid strălucitor 3A	I	2,63	94,8	4 3–4 4	4	4
		II	4,0	86,0	4 3 3–4	4	4
		III	4,69	76,4	4–5 2–3 3	4	4
14	Bordo acid G	I	2,41	75,2	3 3 4	4	3–4
		II	3,52	67,4	2–3 3 3–4	4	4
		III	4,46	57,2	2–3 3 3	4–5	4

Continuarea tabelei 3

Nr. crt.	Colorantul	Procedeul de vopsire	Valoarea *p*H	Epuizarea, %	Rezistența la apă rece	Rezistența la frecare	
						uscată	umedă
15	Bordo acid A	I	2,63	98,4	4 4 4–5	3–4	3–4
		II	3,95	96,5	4 3 4	3–4	3–4
		III	4,68	92,6	4 2–3 3–4	3–4	3–4
16	Roşu acid 2A	I	2,64	93,6	4 3 4–5	4–5	4
		II	3,90	86,0	3–4 3 4	4–5	4
		III	4,64	74,1	3 3 4	4–5	4
17	Roşu acid strălucitor 6A	I	2,63	89,8	4–5 3–4 4	4–5	4
		II	3,83	77,4	4 4 3–4	4–5	4
		III	4,67	61,4	3 4–5 3–4	4–5	4
18	Violet acid 2R	I	2,61	94,6	4 3 3–4	4–5	4–5
		II	3,75	91,3	4 3 3	4–5	4–5
		III	4,54	87,5	4 3 3	4–5	4–5
19	Albastru acid R	I	2,63	98,8	4–5 4 4–5	4–5	4–5
		II	3,84	96,7	4–5 4 4–5	4–5	4–5
		III	4,75	93,0	4–5 4 4–5	4–5	4–5
20	Albastru acid A	I	2,43	99,7	4 4–5 4–5	4–5	4–5
		II	3,52	99,5	4–5 4–5 4–5	4–5	4–5
		III	4,47	97,2	4–5 4–5 4–5	4–5	4–5
21	Albastru acid rezistent 5R	I	2,43	99,1	5 4 4–5	4–5	4–5
		II	3,45	98,7	4–5 4 4–5	4–5	4–5
		III	4,25	98,2	5 4 4–5	4–5	4–5
22	Albastru acid rezistent V	I	2,42	98,9	4–5 4 4–5	4	4
		II	3,43	98,7	4–5 4 4–5	4	4
		III	4,40	96,2	3–4 4 4–5	4	4
		IV	7,67	96,1	3 4 4–5	4	4
23	Brun acid rezistent R	I	2,53	97,0	4–5 5 5	4–5	4–5
		II	3,58	96,2	5 5 5	4–5	4–5
		III	4,52	95,3	4–5 5 5	4–5	4–5
		IV	8,04	82,4	4–5 5 5	4–5	4–5
24	Verde acid O	I	2,52	98,1	3–4 5 5	4–5	4–5
		II	3,53	96,6	3 5 5	4–5	4–5
		III	4,47	92,3	3 5 5	4–5	4
25	Negru acid	I	2,52	99,5	4–5 1–2 4	4	4
		II	3,84	98,6	4 1–2 3–4	4	4
		III	4,53	96,7	4–5 1–2 3	4	4
26	Negru acid rezistent 2A	I	2,60	98,8	4–5 5 5	4	3–4
		II	3,83	98,0	4–5 5 5	4–5	3–4
		III	4,59	97,0	4–5 4 4–5	4–5	3–4
		IV	7,99	95,7	4–5 5 5	4	3
27	Negru acid 10A	I	2,67	98,7	3–4 4–5 4–5	3	2–3
		II	4,13	94,5	3–4 2–3 2–3	3–4	3
		III	4,86	79,3	3–4 2–3 2–3	3–4	3

opt valori de *p*H, dintre care patru au corespuns condițiilor procedeelor industriale de vopsire. Astfel:

— procedeul I — vopsire în mediu de acid sulfuric;
— procedeul II — vopsire în mediu de acid acetic și epuizare cu adaos de acid sulfuric;
— procedeul III și V — vopsire în mediu de acid acetic;
— procedeul IV — vopsire în prezența sulfatului de amoniu.

În continuare se prezintă rezultatele obținute, sub formă de tabelă (tabela 2) pentru toate determinările executate prin cele patru procedee indicate și sub formă de diagrame (fig. 2—7) pentru cîteva determinări.

Cu ajutorul analizei microscopice a secțiunilor s-a constatat că, în condițiile de vopsire indicate, pătrunderea coloranților este totală. Vopsiri inelare nu s-au observat la microscop. S-a observat că, uneori, există mici diferențe de intensități între fibrele de lînă ale aceleiași vopsiri. S-au atribuit aceste diferențe naturii variate a materialului textil și puterii de migrare relativ scăzute a coloranților respectivi.

b) Rezistențele la tratamente umede ale coloranților acizi în funcție de p*H-ul băii de vopsire*

După cum s-a mai arătat, dacă un colorant acid se vopsește la *p*H-uri diferite, el este legat prin forțe diferite de fibra de lînă. Era de presupus deci ca rezistențele la tratamente umede să fie influențate de *p*H-ul băii de vopsire. Au fost determinate pentru o serie de vopsiri comparabile, executate conform STAS, după cele patru procedee menționate, rezistențele la apă rece și la frecare.

Rezultatele obținute sînt redate în tabela 3.

Analizînd aceste rezultate, se observă că, în general, rezistențele vopsirilor scad pe măsură ce *p*H-ul băii de vopsire crește.

Epuizările în mediu acid sînt mai ridicate: pe fibră se află mai mult colorant decît la vopsirile efectuate la *p*H-uri mai ridicate.

Rezistențele la tratamente umede sînt însă mai bune la vopsirea în mediu mai acid, ceea ce este în concordanță cu faptul menționat, și anume că colorantul de pe fibră este diferit legat atunci cînd este vopsit în mediu neutru față de cel legat în mediu acid.

Totalizînd încercările arătate și comparînd extremitățile unei serii de probe rezultă datele din tabela 4.

c) Migrabilitatea coloranților acizi

Pentru a se obține o vopsire egală nu este suficient ca viteza de vopsire să nu fie prea ridicată. Concentrația băii de vopsire scade repede atunci cînd viteza de vopsire este ridicată; dacă însă colorantul, odată fixat, are capacitatea de a migra, inegalitățile de vopsire apărute au posibilitatea de a se uniformiza.

Pentru a se putea obține o imagine corectă a fenomenului migrării, s-a aplicat metoda comunicată de H. E g g l i [9], adaptînd-o condițiilor noastre. Metoda se bazează pe fenomenul cunoscut după care anionul în drumul său spre interiorul fibrei se repartizează continuu pe suprafața lînii care conține concentrații variabile de colorant.

Într-un tub cromatografic sînt așezate 15 rondele de lînă: prima rondea este vopsită în nuanță tip, iar celelalte sînt nevopsite.

O flotă oarbă, corespunzătoare procedeelor de vopsire I—V menționate, curge încet prin tub, avînd rolul de eluant.

Printr-o manta dublă circulă glicerină sau etilenglicol încălzit, asigurîndu-se astfel în tubul cromatografic o temperatură de 98°C. Timpul eluării este de 60 min. În cazul coloranților de bună migrare, discul vopsit este decolorat complet, și toate celelalte discuri sînt vopsite complet, flota care a trecut prin coloană fiind intens colorată.

În tabela 5 sînt caracterizați coloranții din sortimentul nostru prin cifra de migrare egală cu numărul ultimului disc vopsit integral, la încercarea respectivă. Au fost considerate vopsirile executate după procedeele din cartela coloranților acizi editată de MIPC în 1961.

Concluzii privind structura coloranților acizi și comportarea lor coloristică

a) Capacitatea coloranților acizi de a vopsi în mediu neutru

Teoria vopsirii lînii în mediu neutru este încă controversată și nu au fost încă comunicate indicații precise asupra structurii optime a coloranților acizi pentru vopsirea neutră. Se afirmă

Tabela 4

NUMĂRUL DE COLORANȚI CARE AU ARĂTAT DIFERENȚE LA REZISTENȚA LA APĂ LA VOPSIRILE EXECUTATE LA *p*H MAI RIDICAT ÎN COMPARAȚIE CU VOPSIRILE EXECUTATE DUPĂ PROCEDEUL I

	Cazuri de diferențe de rezistență în grade				
	îmbunătățiri rezistențe la *p*H ridicat	înrăutățiri rezistențe la *p*H ridicat			
	−1/2	0	+1/2	+1	+1 1/2
Schimbare	3	15	6	1	2
Cedare pe lînă	—	16	3	6	2
Cedare pe bumbac	—	9	9	7	2

că numărul grupelor sulfonice din molecula unui colorant acid micșorează capacitatea acestuia de a trage pe lînă în mediu neutru [10].

Încercările cu dimetildicetopiperazină ale lui P f e i f f e r au demonstrat eficiența unor substituenți care au capacitatea de a forma punți de hidrogen în cazul vopsirii neutre.

Din încercările executate și menționate la capitolul *a*, se poate deduce o legătură între capacitatea de epuizare pe de o parte și greutatea moleculară și bazicitatea coloranților pe de altă parte.

În figura 8 s-a reprezentat capacitatea de epuizare a unei serii de vopsiri tip, în funcție de valoarea raportului:

$$\frac{\text{greutatea moleculară}}{100 \times \text{bazicitatea}}.$$

Tabela 5

CIFRA DE MIGRARE A COLORANȚILOR ACIZI

Nr. crt.	Colorantul	Procedeul de vopsire	Cifra de migrare
1	Tartrazină	II	4
2	Galben acid L	I	15
3	Galben metanilic	I	4
4	Portocaliu acid G	II	7
5	Portocaliu acid concentrat	II	12
6	Portocaliu acid R	II	8
7	Roșu acid G	II	1
8	Ponso acid special	II	2
9	Ponso acid 4R	III	4
10	Roșu acid 6A	II	4
11	Roșu acid AV	II	3
12	Roșu acid strălucitor G	I	8
13	Roșu acid strălucitor 3A	I	6
14	Bordo acid G	II	15
15	Bordo acid A	II	2
16	Roșu acid 2A	I	4
17	Roșu acid strălucitor 6A	I	5
18	Violet acid 2R	II	7
19	Albastru acid R	II	2
20	Albastru acid A	III	2
21	Albastru acid rezistent 5R	III	1
22	Albastru acid rezistent V	III	1
23	Brun acid rezistent R	II	2
24	Verde acid O	II	2
25	Negru acid	II	2
26	Negru acid rezistent 2A	III	1
27	Negru acid 10A	II	2
28	Galben acid cromatabil GG	V	15
29	Galben acid cromatabil	V	15
30	Galben acid cromatabil R	V	2
31	Portocaliu acid cromatabil	V	15
32	Portocaliu acid cromatabil GR	V	3
33	Roșu acid cromatabil RE	V	1
34	Bordo acid cromatabil	V	15
35	Roșu acid cromatabil A	V	5
36	Violet acid cromatabil N	V	13
37	Albastru acid cromatabil	V	3
38	Albastru acid cromatabil A	V	6
39	Albastru acid cromatabil R	V	5
40	Brun acid cromatabil R	V	2
41	Brun acid cromatabil PG	V	2
42	Brun acid cromatabil O	V	1
43	Negru acid cromatabil N	V	2
44	Negru acid cromatabil PVT	V	1
45	Negru acid cromatabil A	V	2
46	Negru acid cromatabil V	V	6
47	Gri acid cromatabil AN	V	1

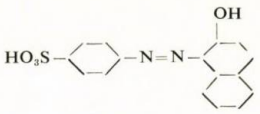
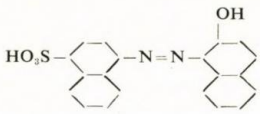
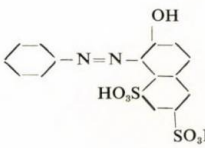
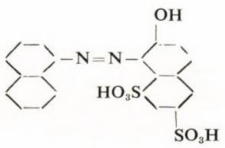
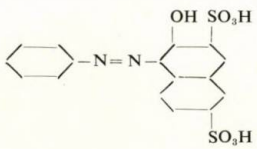
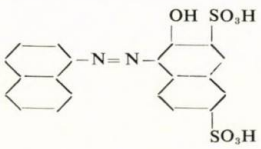
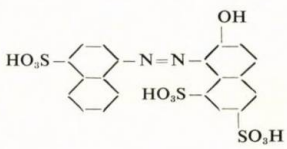
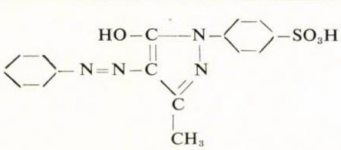
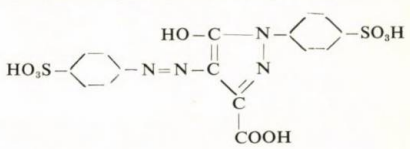
Cu cît bazicitatea colorantului creşte, cu atît va creşte, în cazul vopsirii neutre, şi forţa de respingere a anionului colorat de către fibra încărcată negativ şi cu atît va fi mai redusă epuizarea vopsirii. Este cunoscut că creşterea greutăţii moleculare măreşte afinitatea standard a coloranţilor; de aceea şi epuizarea în mediu neutru va fi mai mare atunci cînd colorantul va avea o greutate moleculară mai mare. Unii substituenţi, ca: $-NO_2$, $-NH_2$, $-NHCOCH_3$ au o influenţă deosebită, de aceea în acest caz funcţia obţinută nu corespunde unei linii drepte. Ea se apropie de o linie dreaptă numai atunci cînd se compară coloranţi care au o structură de acelaşi tip.

H. Zollinger [11] şi colaboratorii au demonstrat că mecanismul dizolvării coloranţilor anionici în fibra poliamidică este cu atît mai preponderent cu cît dimerizarea coloranţilor este mai avansată.

Ei au arătat că asocierea coloranţilor este mai avansată atunci cînd grupele sulfonice se află la periferia moleculelor. Încercările noastre pe lînă nu au confirmat această comunicare.

Tabela 6

REZISTENŢELE LA APĂ ALE VOPSIRILOR ÎN FUNCŢIE DE STRUCTURA COLORANŢILOR

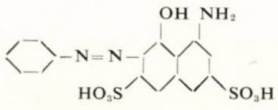
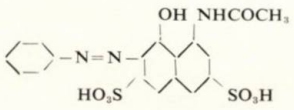
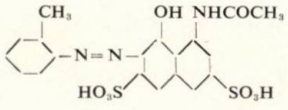
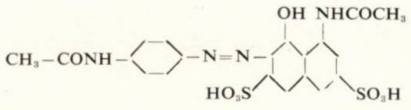
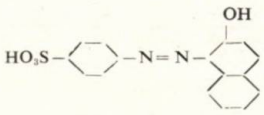
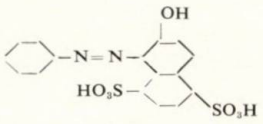
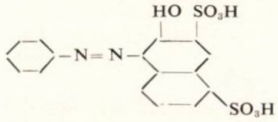
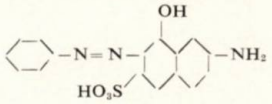
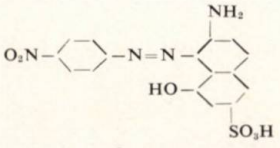
		
Denumirea	Portocaliu acid conc.	Roşu acid AV
Rezistenta la apă *	4–5/2–3/3–4	3–4/3–4/3–4
		
Denumirea	Portocaliu acid G	Roşu acid 6A
Rezistenţa la apă	4/3–4/4–5	4/3–4/4
		
Denumirea	Portocaliu acid R	Bordo acid A
Rezistenţa la apă	4–5/3–4/4–5	4/4/4–5
		
Denumirea		Ponso acid 4R
Rezistenţa la apă		4–5/4/5
		
Denumirea	Galben acid L	Tartrazină
Rezistenţa la apă	4–5/3–4/4–5	4–5/5/5

* Rezistenţa la apă a fost determinată în fiecare caz pe vopsirea executată după procedeul I.

Tabela 7

INFLUENȚA GRUPELOR ACIDE ASUPRA MIGRĂRII

Eluant M_1, acid sulfuric

Nr. crt.	Denumirea colorantului	Greutatea moleculară	Numărul grupelor acide	Cifra de migrare	Formula colorantului
1	Roşu acid 2A	423	2	4	
2	Roşu acid strălucitor G	480	2	8	
3	Roşu acid strălucitor 3 A	494	2	6	
4	Roşu acid strălucitor 6A	537	2	5	
5	Portocaliu aicd concentrat	328	1	15	
6	Portocaliu acid G	408	2	12	
7	Portocaliu acid R	408	2	4	
8	Bordo acid G	343	1	15	
9	Violet acid 2R	388	1	7	

b) Rezistența la apă a vopsirilor cu coloranți acizi în funcție de structură

Sistematizînd rezultatele încercărilor arătate la punctul *b* anterior, trebuie să se aibă în vedere ipotezele de lucru emise de W. Ender și A. Müller care întrevăd o legătură între capacitatea de difuzie a coloranților, numărul de grupe sulfonice și rezistențele la tratamente umede.

Trebuie să se ia în considerație faptul că colorantul aflat pe suprafața proteinei va migra cu ocazia încercării în mediu umed pe țesăturile însoțitoare, atunci cînd afinitatea lui standard față de lînă va fi scăzută, cînd volumul moleculei va fi mic. Deci, efectul final va fi determinat și de factori cinetici.

Comportarea diferită a unei vopsiri depinzînd de modul de vopsire aplicat, deci de *p*H-ul băii, precum și de legăturile stabilite între colorant și fibră, a fost arătată în capitolul precedent. Rezultatele obținute confirmă încercările lui M. Grindea [12] care constată, de asemenea, mărirea rezistențelor la vopsirile executate la un *p*H mai scăzut. Era, deci, de așteptat ca încercările noastre de migrare care reflectă afinitatea coloranților să fie puse în legătură cu rezistențele la apă ale vopsirilor. Acest lucru însă, nu a fost posibil, nu s-a constatat o legătură între comportarea la migrare a coloranților și rezistența la apă. Explicația este că migrarea nu reflectă nemijlocit condițiile de afinitate, ci intervin atît structura colorantului cît și a fibrei. Pe de altă parte, încercările noastre de migrare prezentate în tabela 5 sînt executate la temperaturi înalte, în mediu acid, iar rezistența la apă se determină la 37°C, în mediu neutru. Este de așteptat ca gradul de asociere al colorantului să difere mult în aceste două cazuri: la temperatura de fierbere se poate presupune că produsele încercate sînt într-o stare monomoleculară, pe cînd pe fibră, în soluție de 37°C, colorantul este asociat, deci va difuza mai greu.

Tabela 8

INFLUENȚA GRUPELOR ACIDE ASUPRA MIGRĂRII

Eluant M_2, acid acetic + acid sulfuric

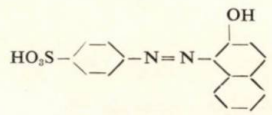
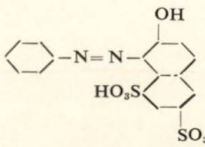
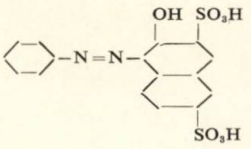
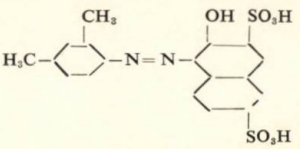
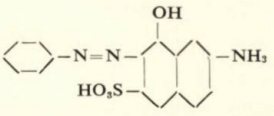
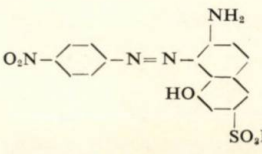
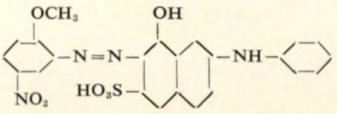
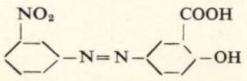
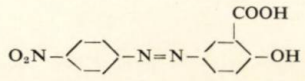
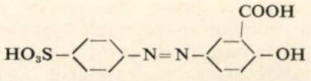
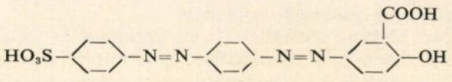
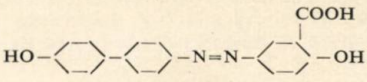
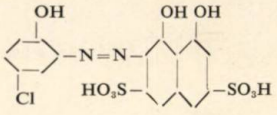
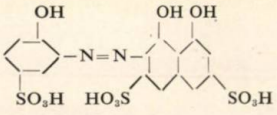
Nr. crt.	Denumirea colorantului	Greutatea moleculară	Bazicitatea	Migrarea	Formula
1	Portocaliu acid concentrat	328	1	12	
2	Portocaliu acid G	408	2	7	
3	Portocaliu acid R	408	2	8	
4	Ponso acid special	436	2	2	
5	Bordo acid G	343	1	15	
6	Violet acid 2R	388	1	7	
7	Brun acid rezistent R	509	1	2	

Tabela 9

INFLUENȚA GRUPELOR ACIDE ASUPRA MIGRĂRII

Eluant M_3, acid acetic

Nr. crt.	Denumirea colorantului	Greutatea moleculară	Bazicitatea	Migrarea	Formula
1	Galben acid cromatabil GG	287	1	15	
2	Portocaliu acid cromatabil	287	1	15	
3	Galben acid cromatabil	322	2	15	
4	Portocaliu acid cromatabil GR	426	2	3	
5	Galben acid cromatabil R	334	1	2	
6	Albastru acid cromatabil A	410,5	2	6	
7	Albastru acid cromatabil R	520	3	5	

Prin introducerea unui număr mărit de grupe sulfonice, se mărește hidrofilia coloranților, dar concomitent crește și afinitatea standard a produselor și se micșorează viteza de vopsire.

Rezistența la apă a vopsirilor cu coloranți anionici crește efectiv atunci cînd moleculele conțin mai multe grupe sulfonice (tabela 6).

La examinarea acestei tabele trebuie avut în vedere că primele cifre ale rezistenței, care se referă la schimbarea culorii, sînt mai incerte [13]. Diferența de culoare nu poate fi ușor apreciată atunci cînd efectul încercării este legat și de schimbarea nuanței. În schimb, se observă că rezistența privind cedarea culorii pe țesătura nevopsită se mărește cu mărirea numărului de grupe sulfonice, cu trecerea de la fenilazonaftalină la azonaftalină, deci cu mărirea afinității produselor.

c) Capacitatea de migrare în mediu acid a coloranților anionici, în funcție de structură

Este necesar a analiza cauzele structurale care determină comportarea coloranților la migrare. În publicații anterioare s-a subliniat deseori că puterea de migrare a coloranților acizi scade în mediu acid, atunci cînd gradul de sulfonare al moleculei crește și că mărirea afinității standard a produsului față de lînă ar provoca, de asemenea, o descreștere a puterii de migrare.

Încercările comunicate de T o w n e n t și S p e a k m a n [14] demonstrează cele afirmate. Experiențele se bazează, însă, pe un număr redus de coloranți. De asemenea, trebuie subliniat că afinitatea standard a unui colorant anionic față de lînă crește cu 5,5 kcal pentru fiecare grupă sulfonică introdusă în moleculă, ceea ce înseamnă că afinitatea anionului scade cu 0,9—1 kcal. Colorantul acid luat în întregime va avea o afinitate mai mare, deoarece pentru fiecare anion colorat, legat ionic de grupele aminice încărcate pozitiv ale lînii, se observă concomitent neutralizarea grupei carboxilice a fibrei; or, afinitatea standard a protonului are pentru lînă o valoare de aproximativ 6,4 kcal.

Din lucrările lui W.V. K o r c e a g h i n și J.N. S i k o r e a v a i a [15] rezultă că puterea de migrare a coloranților acizi este în funcție de afinitatea acestor produse. Încercările executate au dovedit că migrarea este cu atît mai redusă cu cît afinitatea este mai mare. Încercările comunicate au trebuit interpretate, deoarece autorii nu apreciază migrarea produsului de pe țesătura vopsită ca fiind suma:

migrare = colorant desorbit + colorant readsorbit

și emit o teorie greu de susținut, care nu ia în considerație legarea protonului de fibră.

Sistematizînd în patru tabele (tabelele 7—10) încercările noastre, arătate la punctul *c* anterior, se va putea observa cu ușurință că migrarea este mult influențată de introducerea unor substituenți, dar problema nu se rezumă numai la efectul schimbării de afinitate.

Se poate obseva că mărind greutatea moleculară a colorantului prin înlocuirea ciclului benzenic cu ciclul de naftalină se obține o migrare mai redusă (tabela 10). Acest fapt este în concordanță cu cele afirmate pînă acum, deoarece se știe că această înlocuire determină o creștere a afinității cu 1,1—1,5 kcal. În același sens, se manifestă introducerea grupelor $-NO_2$, $-OCH_3$ etc.

De asemenea, în seria benzenazonaftalinei s-a verificat influența grupei sulfonice, care corespunde cu cele comunicate de autorii citați.

Tabela 9 a

Nr. crt.	Colorantul	Greutatea moleculară / Bazicitate · 1/100	Epuizare, %
1	Protocaliu acid concentrat	3,28	31,6
2	Portocaliu acid R	2,04	17,4
3	Portocaliu acid G	2,04	17,0
4	Roşu acid AV	3,78	66,8
5	Bordo acid A	1,70	37,7
6	Roşu acid 6A	2,29	23,5
7	Brun acid rezistent R	5,09	82,4
8	Violet acid 2R	3,88	48,7
9	Roşu acid strălucitor G	2,40	16,3
10	Roşu acid strălucitor 6A	2,68	13,8
11	Roşu acid strălucitor 3A	2,47	17,1
12	Bordo acid G	3,43	16,9

Reprezentînd datele din tabela 9 a se obţine diagrama din figura 8.

Din tabela 10, însă, se poate observa că în seria azonaftalinei nu numai numărul grupelor sulfonice determină comportarea colorantului la migrare. În cazul coloranţilor Albastru acid cromatabil A şi R (tabela 9) se observă acelaşi fenomen. În aceeaşi tabelă se poate vedea că migrarea scade cu cît molecula colorantului este mai coplanară.

Deci, trebuie subliniat că, deşi afinitatea coloranţilor respectivi s-a mărit prin introducerea unui număr mai mare de grupe sulfonice, migrarea coloranţilor nu a scăzut în aceeaşi măsură.

Rezultatele noastre sînt confirmate de încercările pe poliamide ale lui E.V. Burnthall [16]. Încercările comunicate de acest autor arată că migrarea este în funcţie de *p*H-ul mediului

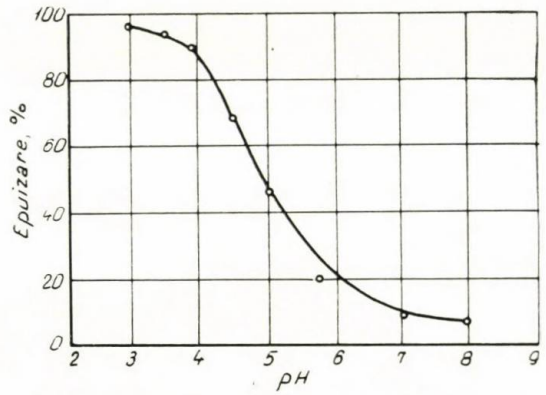
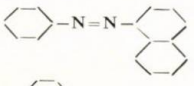


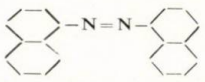
Fig. 2 Tartrazină, vopsire cu 2%.

Colorantul nr. 1. *Tartrazină* — vopsire cu 2%.

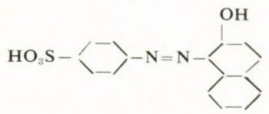
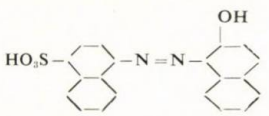
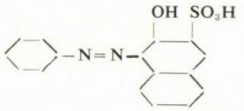
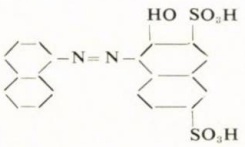
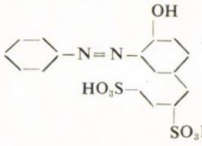
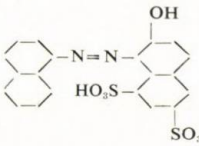
Flota nr.	Epuizare, %	*p*H
1	88,6	2,68
2	80,6	4,05
3	65,0	4,74
4	17,0	8,11
5	81,6	3,65
6	22,3	5,90
7	42,0	5,14
8	13,8	6,53

Tabela 10

COMPARAŢIE ÎNTRE STRUCTURA 

ŞI 

Eluant M_2, acid acetic + acid sulfuric

Denumirea colorantului	Formula colorantului			Formula colorantului			Denumirea colorantului
Portocaliu acid concentrat							Roşu acid AV
	GM	Baz.	Migr.	GM	Baz.	Migr.	
	328	1	12	378	1	3	
Portocaliu acid R							Bordo acid A
	GM	Baz.	Migr.	GM	Baz.	Migr.	
	408	2	8	458	2	2	
Portocaliu acid G							Roşu acid 6A
	GM	Baz.	Migr.	GM	Baz.	Migr.	
	408	2	7	458	2	4	

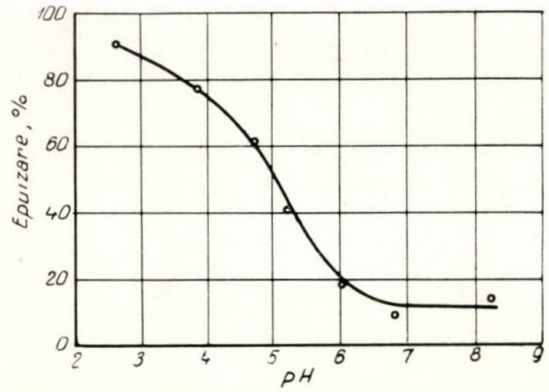


Fig. 3. Roşu acid strălucitor 6A, vopsire cu 3%.

Colorantul nr. 17. *Roşu acid strălucitor 6A* — vopsire cu 3%.

Flota nr.	Epuizare, %	*p*H
1	89,8	2,63
2	77,4	3,83
3	61,4	4,67
4	13,8	8,22
5	82,6	3,45
6	40,3	5,21
7	17,5	6,04
8	9,3	6,72

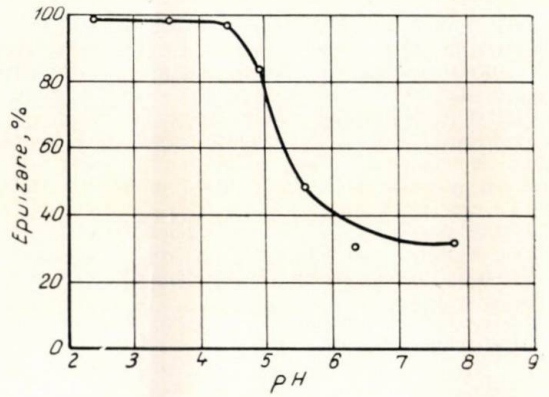


Fig. 4. Albastru acid A, vopsire cu 4%.

Colorantul nr. 20. *Albastru acid A* — vopsire cu 4%.

Flota nr.	Epuizare, %	*p*H
1	99,7	2,43
2	99,5	3,52
3	97,2	4,47
4	30,0	7,77
5	99,6	3,13
6	84,2	4,93
7	48,8	5,61
8	31,1	6,33

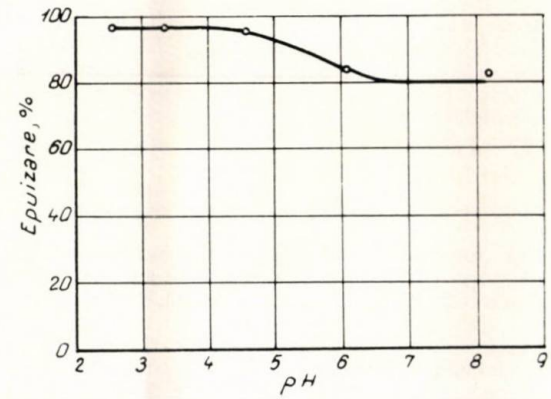


Fig. 5. Brun acid rezistent R, vopsire cu 2%.

Colorantul nr. 23. *Brun acid rezistent R* — vopsire cu 2%

Flota nr.	Epuizare, %	*p*H
1	97,0	2,53
2	96,2	3,58
3	95,3	4,52
4	82,4	8,04
5	96,3	3,25
6	93,4	4,95
7	86,3	5,63
8	78,7	6,32

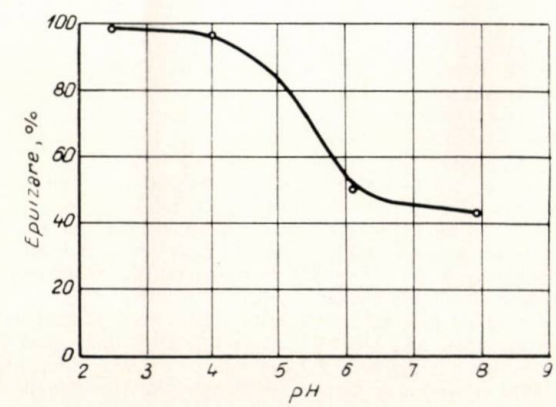


Fig. 6. Negru acid, vopsire cu 8%.

Colorantul nr. 25. *Negru acid* — vopsire cu 8%

Flota nr.	Epuizare, %	*p*H
1	99,5	2,52
2	98,6	3,84
3	96,7	4,53
4	42,9	7,95
5	98,9	3,44
6	83,6	5,05
7	51,8	6,14
8	41,4	6,72

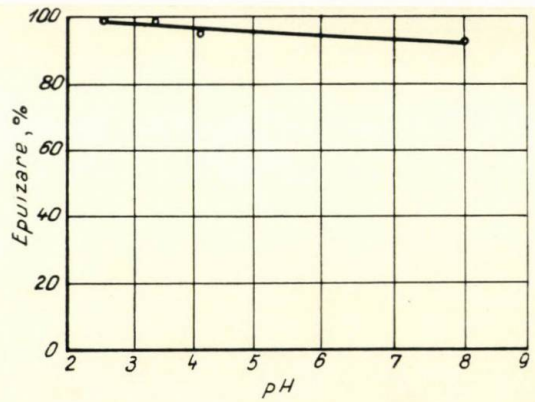


Fig. 7. Negru acid rezistent 2A, vopsire cu 9%.

Colorantul nr. 26. *Negru acid rezistent 2A* — vopsire cu 9%

Flota nr.	Epuizare, %	pH
1	98,8	2,60
2	98,0	3,83
3	97,0	4,59
4	95,7	7,99
5	98,5	3,41
6	95,5	6,70
7	92,2	6,70

și că unele produse disulfonice migrează mai mult pe hîrtia cromatografică decît coloranții monosulfonici. Nu se precizează structura coloranților folosiți; în general, aceste valori de R_f sînt puse în legătură cu afinitatea produselor [17].

Migrarea coloranților pe fibră este caracterizată și prin coeficientul de difuzie al coloranților, care este rezultatul afinității acestora față de fibră și depinde de asemenea și de dimensiunile particulelor sale.

C.H. G i l e s [18] și colaboratorii au arătat că viteza de vopsire a coloranților acizi descreşte cu mărirea volumului moleculei, cu numărul grupelor sulfonice ale moleculei. Astfel, se poate explica de ce la încercarea de migrare colorantul, desorbit în mai mică măsură decît la vopsirea obținută cu produsul polisulfonat, poate să migreze mai departe decît colorantul cu afinitate mai scăzută.

Dacă afinitatea colorantului se va mări mult, atunci cantitatea desorbită va fi minimă. Coloranții care nu se dizolvă de obicei disociat, ci formează în soluție, chiar și la temperatură mai ridicată, dimeri, trimeri etc. și care manifestă, pe lîngă legătura ionică și legături van der Waals, vor migra foarte puțin în mediu acid.

Așadar, comportarea coloranților la migrare în mediu acid depinde de cel puțin doi factori: volumul molecular al coloranților și afinitatea lor standard față de fibră. La orice schimbare structurală a coloranților trebuie avuți în vedere acești factori, pentru a explica comportarea produselor la vopsire.

Modul de lucru

a) Determinarea curbelor de epuizare ale coloranților acizi

Vopsirea se începe în flota încălzită la 50°C. Acidul se introduce în baie în două porțiuni: prima la început, și a doua după o jumătate de oră de la începutul fierberii.

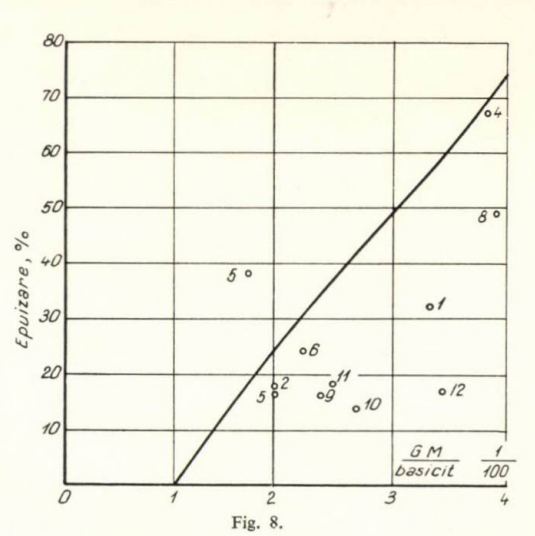


Fig. 8.

Temperatura se ridică la fierbere în timp de 30 min. La această temperatură se vopsește timp de 30 min după care se adaugă a doua porțiune de acid. Se continuă vopsirea încă o jumătate de oră.

S-a lucrat pe 5 g material textil.

Colorimetrarea s-a făcut ținîndu-se seama de eventualele schimbări de nuanță cu *p*H-ul, astfel: pentru fiecare vopsire în parte s-au preparat două soluții: una de referință și cealaltă în care s-a executat vopsirea.

Flota este de 250 ml. Cu apele de spălare, flota este adusă la 500 ml. Etalonul este adus la același volum. Citirile s-au făcut în paralel pe un fotocolorimetru Pulfrich cu dispozitiv de citire automată Elpho.

Au fost alese concentrațiile de vopsire corespunzătoare vopsirilor închise din cartela menționată.

b) Determinarea rezistențelor la apă și frecare ale coloranților acizi în funcție de p*H-ul băii de vopsire*

Încercările au fost executate pe vopsiri în mediu acid, corespunzătoare procedeelor de vopsire indicate în cartela coloranților acizi. Au fost, de asemenea, executate vopsiri în mediu neutru, pentru coloranții care au o bună epuizare în aceste condiții. Rezistențele la apă și frecare uscată și umedă au fost determinate conform STAS 5705—57 și respectiv 5819—58.

c) Determinarea capacității de migrare a coloranților acizi

Tubul cromatografic în care se face determinarea capacității de migrare este încălzit cu glicerină sau etilenglicol la 102°C, temperatura mediului de încălzire fiind menținută constantă cu ajutorul unui termostat.

În metoda de lucru aplicată de noi s-a căutat să se evite trecerea consecutivă a soluției de vopsire prin tubul cromatografic. Aceasta a avut avantajul că s-au evitat diferențele de temperatură care apar în manevrarea flotei la metoda lui E g g l i și P e r r i g.

Prin coloană s-a trecut o singură dată o flotă oarbă (conținînd numai adaosurile corespunzătoare băii din care s-a făcut vopsirea) peste o coloană cromatografică formată din 14 discuri de țesătură de lînă nevopsită, avînd deasupra un disc vopsit. Adaosurile în fiota care se trece prin coloană sînt cele corespunzătoare flotei din care s-a făcut vopsirea acestei rondele. Coloana cromatografică astfel formată redă succesiunea proceselor legare—dizolvare—legare.

Pentru ca coloana să fie plină cu soluție tot timpul determinării s-a folosit un sistem de sifonare a flotei (fig. 9).

Debitul flotei a fost dirijat cu ajutorul robinetului aflat la partea inferioară a coloanei, astfel încît să treacă 8,3 ml/min din soluție, ceea ce corespunde la aproximativ 500 ml soluție într-o oră, cît durează proba.

Țesătura de lînă folosită a avut următoarele caracteristici: postav de filtru art. 860—03 conținînd 100% lînă sort. 21. Legătura de bază diagonal 2/2 din fire cu Nm 42×2/Nm 24/2. Materialul este produs de întreprinderea « Partizanul roșu »— Brașov.

Rețetele după care au fost preparate flotele pentru proba de migrare au fost:

a) Pentru determinări privind vopsirile executate după procedeul I din cartela coloranților acizi:
- 4 g/l sulfat de sodiu anhidru;
- 0,8 g/l acid sulfuric concentrat.

b) Pentru procedeul II:
- 4 g/l sulfat de sodiu anhidru;
- 0,4 g/l acid acetic 60%;
- 0,3 g/l acid sulfuric concentrat.

c) Pentru procedeele III și V:
- 4 g/l sulfat de sodiu anhidru;
- 0,8 g/l acid acetic 60%.

Raportul de flotă a fost de 1:170.

Coloana de discuri corespunde la 3 g țesătură lînă.

S-a constatat că variațiile între *p*H-ul flotei inițiale și al flotei finale este de ordinul a 0,2 unități.

La coloranții de bună migrare discul vopsit este decolorat complet, și toate celelalte discuri sînt vopsite complet. Flota care a trecut prin coloană este intens colorată.

În cazul coloranțior cu migrare foarte scăzută numai 1—2 discuri sînt vopsite și, de cele mai multe ori, acelea incomplet.

Ultimul disc vopsit integral a fost ales ca o măsură a migrării și este caracteristic fiecărui colorant.

Concluzii

Legarea coloranților anionici de fibra de lînă se face prin legături diferite care iau parte în proporții variabile la fixarea coloranților. Proporția acestor forțe variază cu *p*H-ul și se manifestă prin rezistențe variabile la tratamente umede în funcție de *p*H.

Grupele sulfonice determină hidrofilia coloranților.

Mărind numărul grupelor sulfonice, capacitatea de vopsire în mediu neutru se micșorează, iar rezistențele la tratamente umede se măresc.

Cu creșterea numărului grupelor sulfonice crește afinitatea coloranților. Rezistențele la apă cresc, de asemenea, cu creșterea greutății moleculare a coloranților. Migrarea este influențată și de difuzia coloranților care depinde, la rîndul său, atît de afinitate cît și de volumul coloranților.

Fenomenele întîlnite la vopsire sînt de o mare complexitate, astfel că nu s-au putut aborda decît unele aspecte ale problemei.

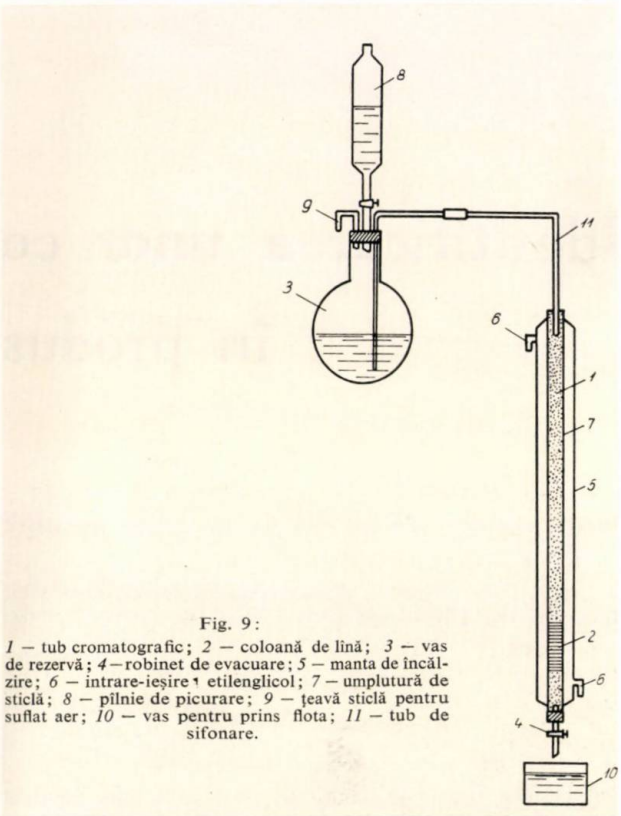


Fig. 9:
1 — tub cromatografic; *2* — coloană de lînă; *3* — vas de rezervă; *4* — robinet de evacuare; *5* — manta de încălzire; *6* — intrare-ieșire ↑ etilenglicol; *7* — umplutură de sticlă; *8* — pîlnie de picurare; *9* — țeavă sticlă pentru suflat aer; *10* — vas pentru prins flota; *11* — tub de sifonare.

Bibliografie

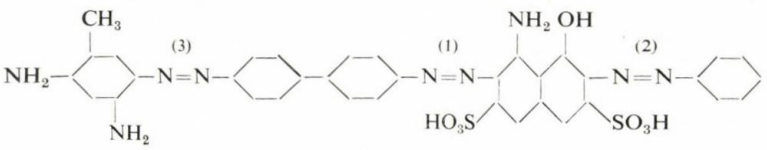
1. Müller, A., Ender W. În: Mell. Text. Ber. **18**, 1937, p. 906.
2. Knecht, E. B. 1889, **22**, p. 1 120; 1904, **37**, p. 3 481.
3. Speakman, J. B. Elliott: În: J. Soc. Dyers Col. **62**, 1946, Symposium on Fibrous Proteins.
4. Speakman, J. B. și Smith, S. E. În: J. Soc. Dyers Col. **52**, 1936, p. 121.
5. Porai — Koșiț. În: J. prakt. Chemie 1933, p. 137—179.
6. Mc Grew, Allan K. Schneider. În: Journ. of the Am. Chem. Soc. **72**, 1950, p. 2 547.
7. Zollinger, H., Bach, G., Milicevici, B. și Rozeira, A. N. În: Mell. Text. Ber. **42**, 1961 p. 1—73.
8. Harharov, A. A., și Starkovici, E. E. În: Technol. Tekstil. Promisl, 26, 1962, p. 98.
9. Egli, H. și Perrig, M. În: Text Rundschau nr. 2, febr. 1954.
10. Vickerstaff, Th. În: The Physical Chemistry of Dyeing, London 1954, Oliver, Boyd.
11. Zollinger, H., Bach, G., Milicevici, B. și Roseira, A.N. În: Mell. Text. Ber. **42**, 1961, p. 33.
12. Grindea, M., Coman, L., Bucurenciu I., Zeidman, R. și Forst, T. Bul. Inst. Polit, Iași **III (VII)**, nr. 3—4, p. 21.
13. Niederhausen, J. P. Teintex 26, 1961, p. 775.
14. Townend, S. J. Soc. Dyers Col. **61**, 1945, p. 144.
15. Korceaghin, M. V. și Sikoreavaia, I. N. Technol. Tekstil. Promisl., 33, nr. 2, febr. 1963, p. 119.
16. Burnthall, E. V. În: Amer. Dyestuff Rep. **52**, 1963, p. 18—684.
17. Shiniga Katahari. În: J. Chem. Soc. Jap. **60**, p. 756; Zentralblatt 1959, 3 308.
18. Giles, C. H. Montgomery, A. P. și Tolia, A. H. În: Text. Res. Journ. **32** 1962, p. 99.

C. Călin și Valeria Săndulescu

Identificarea unor coloranți secundari în produsul Negru direct R (C.I.30245)

Reacții secundare care pot avea loc cu prilejul azocuplării industriale

Negru direct R este un colorant trisazoic pentru care Colour Index Ed. II [1] indică sub numărul 30245 următoarea formulă:



Produsul industrial conține pe lîngă colorantul principal o serie de produse colorate, care influențează valoarea de întrebuințare a colorantului.

Prezența acestor produse secundare este motivată de existența unor serii de transformări și reacții chimice, care au loc concomitent cu reacția principală de azocuplare.

În cele ce urmează se trec în revistă principalele reacții simultane care pot avea loc. Monografia lui Zollinger [2] dă o documentare mai amplă referitor la această temă.

Reacția de azocuplare poate fi redată prin următoarea schemă:

$$R-N_2^+ + Ar-H \rightleftarrows R-N_2-Ar^{(+)}-H$$

$$R-N_2-Ar^{(+)}H + B \rightarrow R-N_2-Ar + HB^+$$

Conform acestei scheme reacția de azocuplare decurge după mecanismul unei substituții electrofile. B este o bază a cărei concentrație nu influențează de obicei viteza de reacție.

Ionul diazoniu care ia parte la azocuplare este în general un reactiv slab electrofil. El se leagă de acel atom al componentei azoice care posedă densitatea maximă a norului de electroni. Acest atom poate să fie un atom de carbon, azot sau oxigen.

Selectivitatea substituției scade cu mărirea caracterului electrofil al ionului diazoniu. Componenta azoică la azocuplare poate să fie ionul fenolat sau o amină liberă. Fenolul nedisociat reacționează, de asemenea, cu ionul diazoniu, dar cu o viteză mult mai redusă.

O sinteză bine pusă la punct petru un colorant azoic va avea o viteză de reacție mărită în direcția principală. În acest scop este necesar ca în momentul azocuplării echilibrul tautomer al reactanților să fie deplasat spre formele care intră efectiv în reacție; deci, spre ionul diazoniu și ionul fenolat sau amină liberă.

Condițiile pentru aceste deplasări fiind diferite pentru fiecare substanță, ele vor determina domeniile optime de pH. Pentru fiecare azocomponentă valoarea pK, iar pentru derivații diazoici, constantele de transformare tautomere determină comportarea lor la schimbarea pH-ului la azocuplare.

Ridicarea temperaturii favorizează în general descompunerea diazoderivatului.

Coloranți izomeri

Componenta azoică este în general capabilă de a forma doi izomeri la azocuplare. Grupele NH_2, OH, ionul O^- dirijează ionul diazoniu atît în poziția orto cît și în poziția para. Poziția spre care se îndreaptă reactivul electrofil depinde în general de densitatea norilor de electroni la locurile respective și de condițiile sterice.

Proporția dintre izomerul orto și para va depinde și de substituenții de pe nucleul aromatic al azocomponentei, de pH-ul soluției, de concentrația substanțelor-tampon, de baza folosită la legarea protonului scindat cu prilejul azocuplării și de temperatură.

Cu cît electrofilia reactivului diazoic este mai mare cu atît cuplarea va fi dirijată mai mult în poziția para.

Prezența izomerilor orto și para în colorantul final influențează unele proprietăți esențiale ale produselor comercializate. Astfel, produșii p-oxiazoici sînt în general mai sensibili la acizi și alcalii, iar cromarea ulterioară a acestor produse nu este posibilă. Deci, rezistența la spălare a unei vopsiri o,o'-oxiazoice va fi inferioară atunci cînd produsul comercial va conține și izomerul para, care nu se chelatizează, nu formează complecși și are solubilitate mai redusă.

O sursă de formare a coloranților izomeri la azocuplare poate fi componenta azoică, care conține în moleculă atît grupa OH cît și grupa NH_2. Raportul vitezelor de cuplare a reacțiilor dirijate de grupele OH și NH_2 determină compoziția produsului final. pH-ul soluției de cuplare determină în primul rînd deplasarea echilibrului tautomer al componentei azoice. Deci, aciditatea soluției va fi hotărîtoare pentru obținerea unui colorant la care grupa OH sau grupa NH_2 dirijează ionul diazoniu spre cuplare.

Randamentul final poate fi redat de relația:

$$\frac{Az(NH_2)}{Az(OH)} = \frac{K NH_2\ (HO-R-NH_2)}{K OH\ (^-OR-NH_2)},$$

în care:

Az este colorant azoic;
K — constantă de echilibru.

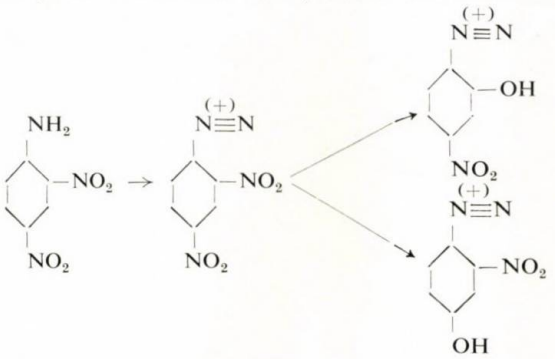
Coloranți secundari în produsul final determinați de reacția de descompunere a diazoderivatului

Diazoderivații aromatici sînt de obicei produse cu o sensibilitate relativă. Reacțiile de descompunere pot fi observate la ridicarea temperaturii, sub influența luminii, în prezența unor catalizatori specifici (exces de NaOH, substanțe de descompunere).

Reacțiile au un caracter complex. Substanțele formate nu sînt unitare. Unele produse rezultate au caracter de rășină, cu structură neidentificată, altele sînt mai simple și pot fi identificate ca derivați halogenați sau fenoli. Descompunerea derivaților diazoici este întovărășită de eliminarea azotului. Calitatea produsului final la azocuplare este înrăutățită atunci cînd diazoderivatul se descompune parțial. Pe lîngă colorantul propriu-zis apar substanțe greu solubile, cu nuanțe modificate, provenind de la cuplarea fenolilor [3] formați prin descompunere, cu reactantul nedescompus.

Coloranți secundari în produsul final determinați de efectul (−M) și (−I) al substituentului diazoic

Substituentul diazoniu în nucleul aromatic are efectul formării unei sarcini pozitive în poziția orto și para. Prin acest efect sînt înlesnite reacțiile de substituție nucleofile. Fiertz-David și Blangey [4] menționează formarea unor produse secundare la cuplare cu dinitrodiazobenzen:



Reacțiile nucleofile de substituție de acest gen pot fi uneori dorite, alteori ele pot provoca reacții secundare, care înrăutățesc calitatea produsului final. Astfel, la scindarea grupelor sulfonice se formează ionul sulfit, care, așa cum se va arăta în continuare, determină o serie de reacții nedorite. Pentru a le evita se obișnuiește în aceste cazuri să se adauge un oxidant, ca H_2O_2, în mediul de reacție.

Coloranți secundari în produsul final determinați de alte reacții chimice decît azocuplarea

Atunci cînd nucleofilia aminei folosite ca componentă azoică la azocuplare este mai redusă, se formează un produs diazoaminic ca rezultat al reacției:

$$Ar-N\equiv N^{+}+H_2N-R' \rightleftharpoons Ar-N=N-NH-R'+H^{+}.$$

Prezența acestor produse nu este semnalată în mediu acid. La *p*H mai scăzut echilibrul se deplasează spre stînga. Formarea produselor diazoaminice înmulțește numărul coloranților secundari în colorantul final.

Produsul diazoaminic o dată format se află într-un echilibru tautomer:

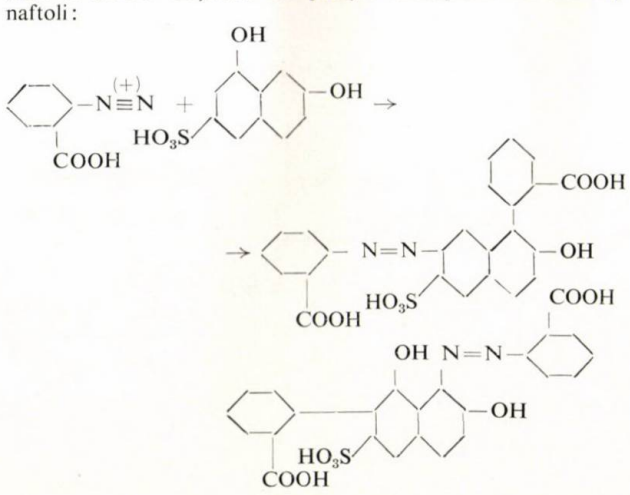
$$Ar-N=N-NH-R' \rightleftarrows ArNH-N=N-R'.$$

Prototropia poate să coboare randamentul cuplărilor tehnice mai ales atunci cînd compusul diazoic este foarte energic și compusul azoic este o bază mai puternică din seria benzenului. Prin descompunerea diazoaminei tautomere se formează derivatul diazoic al aminei, care a servit ca produs de cuplare, și amina liberă a derivatului diazoic inițial:

$$Ar-NH-N=N-R' + H^{(+)} \rightleftharpoons ArNH_2 + R'-\overset{(+)}{N}\equiv N.$$

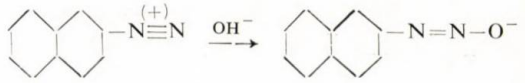
Toate aceste reacții determină apariția unor produse noi și nedorite în colorantul final.

Allan și Podstata [5] semnalează o reacție secundară de arilare obținută cu prilejul azocuplării cu anumiți naftoli:

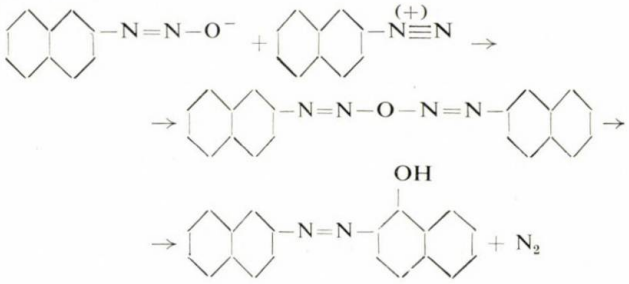


Alchilarea are loc atunci cînd componenta azoică are în poziții conjugate substituenții OH sau NH_2. Reacția este de fapt o reacție în lanț, care poate fi oprită prin adăugarea tiosulfatului de sodiu. Intermediar se formează un compus de adiție între derivatul diazoic și semichinonă, care este întotdeauna prezentă în componenții de cuplare de acest gen.

Apariția produselor secundare nedorite poate să fie determinată de o alcalinizare a componentei diazoice. Suckfüll și Ditmar [6] semnalează următoarea reacție de descompunere:



care reacționează cu produsul netransformat:



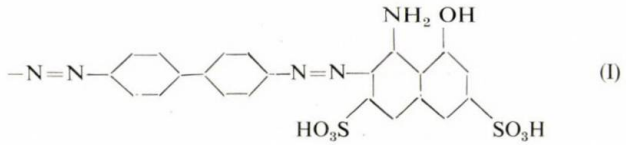
Prezența ionilor sulfit poate să provoace reacții asemănătoare. Compușii azoici iau de asemenea naștere în prezența sulfiților. Această structură este întîlnită în seria naftalinei și a benzenului, cînd diazoderivatul poartă și substituenți pozitivi.

Coloranți secundari presupuși în Negru direct R

Negru direct R este un colorant a cărui sinteză decurge în trei faze [7].

În continuare se vor cerceta posibilitățile de formare a unor produse secundare într-o proporție mai mare cu prilejul executării procesului tehnologic.

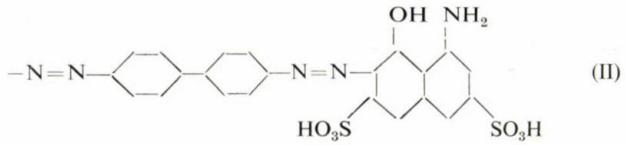
În prima fază a procesului tehnologic are loc cuplarea benzidinei tetraazotate cu acid H. Cuplarea are loc în mediu slab acid la hîrtie de Congo, și monoazoicul obținut:



(I)

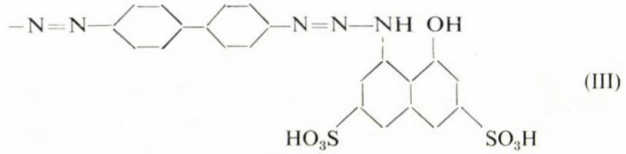
este format după literatura de specialitate [8] în proporție de 87−90%.

Concomitent are loc formarea într-o proporție de 3−5% a colorantului (II), care este rezultatul reacției în mediu alcalin:



(II)

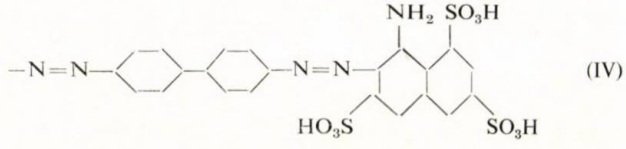
Se mai poate forma și o diazoamină:



(III)

în proporție de 3−5% [8].

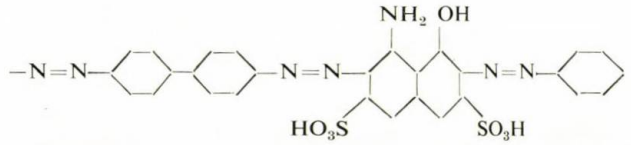
Dacă se folosește un acid H impurificat cu acid T poate apărea produsul parazitar:



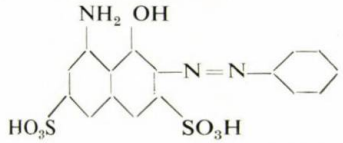
(IV)

Cînd procesul tehnologic nu este bine condus, după prima cuplare poate rămîne un exces de benzidină sau de acid H; de asemenea, benzidina folosită poate conţine anilină. Aceste produse vor impurifica colorantul final, formînd la cuplările ulterioare coloranţi parazitari.

În cea de-a doua fază a procesului tehnologic are loc formarea colorantului diazoic prin cuplarea produsului (I) cu anilină diazotată în mediu alcalin.



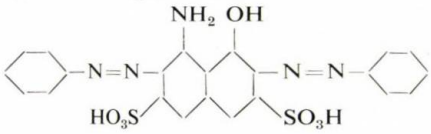
În această fază, excesul de acid H va reacţiona cu anilină diazotată, dînd colorantul parazitar:



(VI)

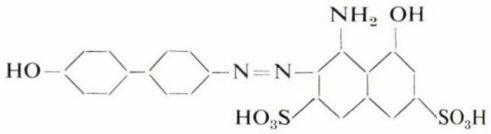
Acesta este un colorant roşu (Roşu acid 2A) care apare în proporţie de circa 1,5%, conform indicaţiilor din literatura de specialitate.

Se mai poate forma parazitul:



(VII)

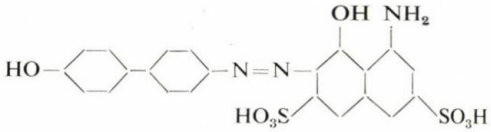
Prezenţa produsului de descompunere:



(VIII)

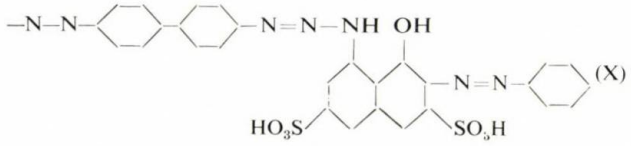
în colorantul final trebuie de asemenea luată în consideraţie. După indicaţiile din literatura de specialitate cantitatea prezentă este de circa 5%.

Prezenţa colorantului parazitar (IX) poate să fie neglijată:



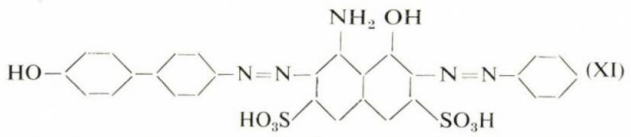
(IX)

Din intermediarul parazitar (III), în această fază a procesului tehnologic poate rezulta intermediarul:



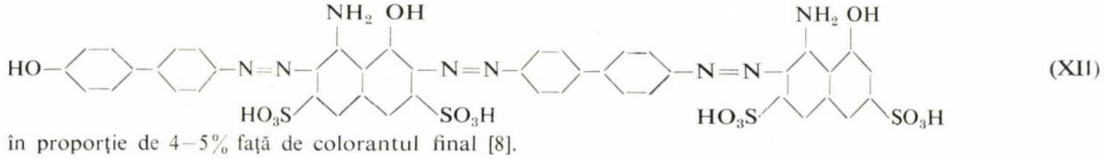
(X)

Colorantul intermediar (V) poate să formeze prin reacţie de descompunere colorantul parazitar:



(XI)

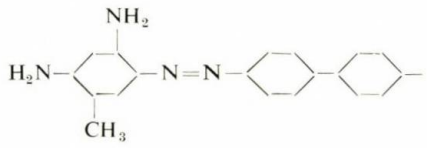
a cărui prezenţă este semnalată de S. Filippacev [8] care presupune formarea colorantului parazitar albastru:



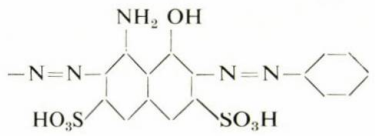
(XII)

în proporţie de 4–5% faţă de colorantul final [8].

Din descompunerea parţială a anilinei diazotate rezultă fenol; în general se foloseşte un exces de anilină. În faza finală a procesului tehnologic se obţine în proporţie de 65% trisazoicul Negru direct R [8]:

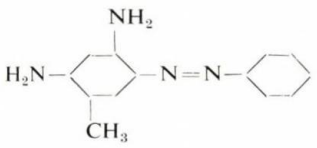


(V)



(XIII)

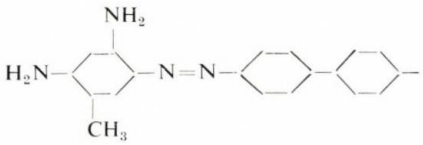
Excesul de anilină diazotată de la cuplarea a doua reacţionează cu metatoluilendiamina, formînd în proporţie de circa 6% colorantul galben crisoidină [8]:

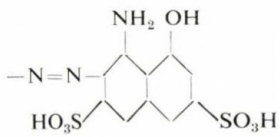


(XIV)

Excesul de anilină diazotată ar putea de asemenea cupla cu fenolul.

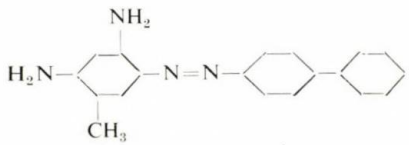
Monoazoicul nereacţionat la cuplarea a doua poate să formeze colorantul brun:

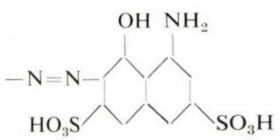




(XV)

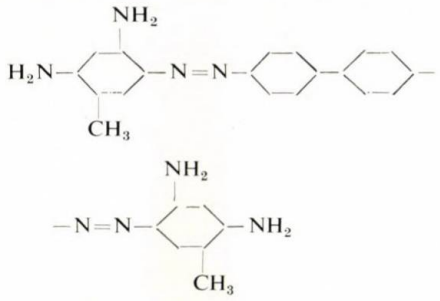
Monoazoicul parazitar (II) nereacţionat la cuplarea a doua dă prin cuplare cu metatoluilendiamină [8] în cantitate neglijabilă colorantul:





(XVI)

Excesul de benzidină de la prima cuplare cuplează cu toluilendiamina, formînd colorantul parazitar:



(XVII)

Avînd în vedere că benzidina este impurificată în proporţie de 3—5% cu semidină, prin extragerea acesteia din apele reziduale de la obţinerea benzidinei se poate sintetiza un colorant similar produsului Negru direct R. Acest colorant, de asemenea, poate să apară ca produs parazitar în colorantul final în proporţie neglijabilă.

Identificări cromatografice

Cercetările noastre s-au îndreptat mai întîi spre identificarea paraziţilor care apar la cromatografierea colorantului fabricat în R.P.R. în comparaţie cu Benzotiefschwarz RW — Bayer şi Priamoi ciornîi K — U.R.S.S.

Scindarea coloranţilor prin încălzire cu clorură stanoasă şi acid clorhidric 2,5 *n* şi cromatografierea produselor de scindare, folosind ca eluant un amestec de *n*-butanol-piridină — apă în proporţie de 3:1:1, nu au fost edificatoare. Nu s-au putut decela diferenţe la lampa de ultraviolete şi nici prin cuplarea pe cromatogramă cu *p*-nitroanilină diazotată sau cu vapori nitroşi şi rezorcină.

Vopsirea la epuizare a colorantului Negru direct R a dat posibilitatea să se tragă unele concluzii cu privire la repartizarea unora dintre paraziţi.

S-au executat vopsiri pe mătase acetat din colorantul Benzotiefschwarz RW — Bayer şi Negru direct R — Colorom. S-a vopsit în concentraţii egale de colorant la 90°C. S-a constatat că produsul Colorom conţine o cantitate mult mai mare de colorant galben cu afinitate pentru acetat de celuloză decît produsul Bayer.

În flotele respective din care s-a extras prin vopsire colorantul cu afinitate pentru acetat de celuloză s-au făcut vopsiri la epuizare pe bumbac.

Se observă că produsul Bayer are nuanţa mult mai verzuie, ceea ce indică prezenţa unui colorant verde cu afinitate pentru fibra de bumbac.

Flotele respective în care colorantul direct a fost epuizat au fost acidulate cu acid acetic şi s-au executat vopsiri pe lînă.

S-a extras un colorant acid roşu, care este în cantitate foarte mică la produsul Bayer şi în cantitate apreciabilă la produsul Colorom:

Producător	Colorant galben cu afinitate pentru acetat de celuloză	Colorant roşu acid
Bayer	puţin	puţin
Colorom	mult	mult

Cromatografierea coloranţilor parazitari cu afinitate mai redusă faţă de celuloză

S-au executat cromatograme circulare pe hîrtie Whatman nr. 1 folosind eluantul S_1 (butanol-alcool etilic-apă-amoniac 30:30:15:3) circa 36 de ore.

S-au identificat coloranţii: colorant galben, colorant roşu şi colorant albastru.

Colorantul galben apare numai în cromatograma colorantului Benzotiefschwarz RW — Bayer.

S-a cromatografiat produsul Negru direct R în paralel cu crisoidina şi Roşu acid 2A.

S-au măsurat valorile de R_f:

Coloranţi	R_f
Roşu acid 2A	0,67
Colorantul roşu acid conţinut în colorantul Negru direct R	0,66
Crisoidină	1
Colorantul galben bazic conţinut în Negru direct R	1

Colorantul albastru s-a presupus a fi un colorant acid rezultat prin cuplarea acidului H cu anilină (acid şi alcalin) colorantul parazitar (VII). Acest produs a fost sintetizat în laboratorul nostru şi a fost efectuată cromatograma în paralel cu colorantul Benzotiefschwarz RW — Bayer, Priamoi ciornîi K — U.R.S.S. şi Negru direct R — R.P.R.

S-a folosit eluantul S_1; cromatograma s-a developat în 18 ore pe hîrtie Whatman nr. 1 — cromatogramă circulară.

Au fost efectuate măsurători pe R_f:

Coloranţi	R_f
Colorantul albastru acid în Benzotiefschwarz RW — Bayer	0,42
Colorantul albastru acid în Priamoi ciornîi K — U.R.S.S.	0,42
Colorantul albastru acid în Negru direct R — R.P.R.	0,42
Colorantul albastru anilină-acid H-anilină	0,42

În concluzie, colorantul albastru cu afinitate mai slabă pentru fibra celulozică s-a dovedit a fi parazitul (VII).

Din cromatograma colorantului Benzotiefschwarz RW a rămas neidentificat doar parazitul galben cu afinitate slabă pentru fibrele celulozice, colorant care nu apare în cromatograma produsului U.R.S.S. şi nici a produsului nostru. S-a presupus că influenţa acestuia în modificarea colorantului de bază nu este esenţială. Este posibil ca procesul tehnologic de fabricare a colorantului Benzotiefschwarz RW — Bayer sa fie diferit faţă de cel aplicat la noi.

Cromatografierea coloranţilor parazitari cu afinitate faţă de celuloză

S-a folosit hîrtie Whatman nr. 1 — cromatograme circulare — timp de cromatografiere 18 ore; eluant — piridină — amoniac — alcool etilic 50:50:10 = S_2.

În produsul Bayer au apărut cromatografic următorii coloranţi direcţi în cantitate apreciabilă:

— Violet.
— Albastru.
— Verde.

În produsul Colorom apar coloranţii parazitari:

— Violet.
— Albastru.

S-a presupus că produsul Violet este fie colorantul parazitar (VIII), care apare la descompunerea monoazoicului după cuplarea întîi, fie colorantul (XV), format din acelaşi intermediar nereacţionat în cea de-a doua fază prin cuplare cu *m*-toluilendiamina.

Cele două produse au fost sintetizate în laboratorul întreprinderii Colorom.

Produsul (VIII) s-a realizat prin cuplarea acidului H în mediu acid cu benzidina tetraazotată. Cea de-a doua grupă diazo din benzidina tetraazotată a fost înlocuită cu OH prin încălzirea pe baia de apă fierbinte a suspensiei slab acide la Congo.

Produsul (XV) a fost realizat prin introducerea în suspensie a colorantului monoazoic benzidină—acid H, slab acid la Congo,

a *m*-toluilendiaminei, apoi alcalinizarea soluției cu sodă calcinată pînă la reacție alcalină.

Coloranții au fost purificați prin agitare cu o soluție de alcool etilic — apă 60:40 în raport de 10:1 lichid — solid.

Coloranții astfel purificați au fost cromatografiați în paralel cu colorantul finit Negru direct R în eluantul S_2.

S-a folosit cromatogramă circulară pe hîrtie Whatman nr. 1.

Au fost executate măsurători de R_f:

Coloranți	R_f
Violet (VIII)	0,48
Violet (XV)	0,56
Colorantul parazitar Violet direct conținut în Negru direct R	0,48

Prin urmare, parazitul violet a fost identificat ca fiind colorantul care apare prin descompunerea monoazoicului după cuplarea întîi (VIII).

S-a presupus că parazitul albastru este fie colorantul parazitar (XI), care apare la cuplarea a doua prin descompunerea diazoicului (V), fie colorantul parazitar (XII), obținut prin alcalinizarea la rece a monoazoicului (I).

Au fost sintetizate cele două produse.

Colorantul parazitar (XI) s-a preparat la fel ca (VIII), cuplînd cu anilina diazotată produsul (I).

Colorantul (XII) s-a sintetizat prin cuplarea colorantului (VIII) cu colorantul monoazoic (I) în mediu alcalin.

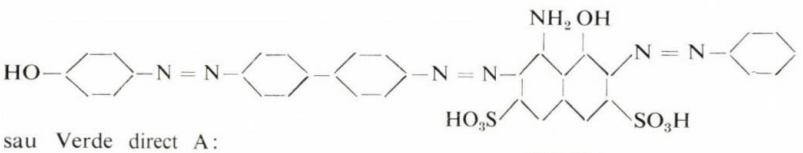
Coloranții au fost purificați și cromatografiați ca mai sus în paralel cu colorantul finit Negru direct R. S-au executat măsurători de R_f:

Coloranți	R_f
Albastru (XI)	0,64
Albastru (XII)	0,49
Colorantul parazitar Albastru direct conținut în Negru direct R	0,64

Prin urmare, parazitul albastru a fost identificat ca fiind colorantul (XI).

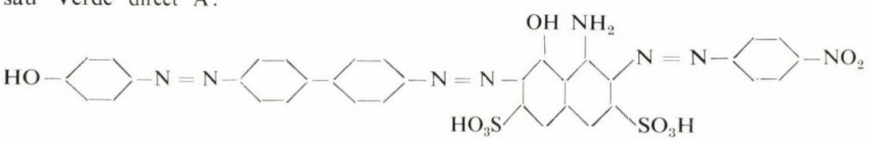
Identificarea parazitului verde direct care apare în cantitate apreciabilă în colorantul Benzotiefschwarz RW — Bayer.

Acest colorant poate fi Verde direct închis A corespunzător formulei:



C.I. 30280

sau Verde direct A:



C.I. 30295

Cercetările noastre pentru identificarea precisă a colorantului verde din Benzotiefschwarz RW — Bayer se datoresc faptului că, deși asemănători ca formulă de constituție, cei doi coloranți sînt fundamental deosebiți prin procesul de fabricație.

Colorantul Verde direct închis A avînd același proces tehnologic ca și Negru direct R, doar la ultima cuplare folosindu-se fenol în loc de *m*-toluilendiamină, apariția lui poate fi provocată prin adaosul unei cantități de fenol la ultima cuplare în timpul fabricării colorantului negru.

Colorantul Verde direct A nu poate fi decît produs de tipizare ulterioară, deoarece procesul lui tehnologic decurge cu totul diferit (cuplarea paranitroanilinei cu acid H, tetraazotarea benzidinei și cuplarea benzidinei tetraazotate cu monoazoicul acid H paranitroanilină, în mediu alcalin, cuplarea diazoicului cu fenol).

Încercările noastre au avut ca bază găsirea unei reacții specifice pentru diferențierea celor doi coloranți.

Scindarea produselor pentru regăsirea paranitroanilinei, care ar fi putut diferenția cei doi coloranți, nu a dat nici un rezultat.

În continuare s-a încercat o reacție specifică de diferențiere.

S-a găsit că tratarea colorantului Verde direct închis A cu o soluție alcalină de glucoză, la 70°C, modifică nuanța acestuia Colorantul se înălbăstrește vizibil. Aceeași reacție aplicată la Verde direct A nu are nici un efect.

S-au cromatografiat în paralel Benzotiefschwarz RW — Bayer, Verde direct A și Verde direct închis A (cromatogramă circulară pe hîrtie Whatman nr. 1, eluant S_2). După dezvoltarea cromatogramei, hîrtia a fost impregnată cu soluție reducătoare care conține 5 g/l carbonat de sodiu și 5 g/l glucoză și apoi uscată la 70°C.

În cromatograma colorantului Benzotiefschwarz RW — Bayer s-a stabilit prezența colorantului Verde direct închis A.

Influența coloranților parazitari asupra comportării coloristice

În continuarea lucrării noastre, s-a urmărit pe cale tinctorială influența parazitilor identificați cromatografic asupra nuanței colorantului de bază, asupra rezistenței sale față de vopsirea la temperatură ridicată, asupra comportării față de efecte și asupra rezistențelor vopsirilor.

În acest scop s-a folosit colorantul Priamoi ciornîi K — U.R.S.S., care este cel mai unitar dintre produsele pe care le-am avut la dispoziție.

S-au efectuat vopsiri cu adaos de 0,5% din următorii coloranți parazitari:

a. Crisoidină (XIV).
b. Colorantul violet direct (VIII).
c. Colorantul albastru direct (XI).
d. Verde direct închis A.
e. Roșu acid 2A (VI).
f. Colorantul albastru acid (VII).

Au fost comparate vopsirile efectuate în următoarele condiții:

1. Vopsire pe țesătură de bumbac în mediu alcalin obișnuit cu:
— 2% colorant de bază (Priamoi ciornîi K);
— 0,5% colorant parazitar;
— 10% sulfat de sodiu calcinat;
— 1 g/l carbonat de sodiu;
— flotă 1:40;
— temperatură 95°C;
— timp de vopsire 45 min.

2. Vopsire pe țesătură de bumbac în mediu alcalin obișnuit cu:
— 2% colorant de bază;
— 0,5% colorant parazitar;
— 10% sulfat de sodiu calcinat;
— 1 g/l carbonat de sodiu;
— flotă 1:40;
— temperatură 120°C;
— timp de vopsire 120 min.

3. Vopsire pe țesătură de bumbac în mediu neutru cu:
— 2% colorant de bază;
— 0,5% colorant parazitar;
— 10% sulfat de sodiu calcinat;
— flotă 1:40;
— temperatură 120°C;
— timp de vopsire 120 min.

4. Vopsiri pe semilînă (bumbac albit plus lînă fire).

Vopsirile au fost executate în următoarele condiții:
— 2% colorant de bază;
— 0,5 colorant parazitar;
— 10% clorură de sodiu;
— flotă 1:30.

Regimul de vopsire. Vopsirea începe la 40°C; într-o jumătate de oră temperatura se ridică la 98°C. Se menţine 90 min la această temperatură, apoi 30 min în baia în curs de răcire.

Efectele asupra vopsirilor sînt redate în tabela 1.

În cazul vopsirilor deschise, cu prilejul îndepărtării petelor provenite din procesul de fabricaţie al ţesăturilor, folosind ca solvent tricloretilena, crisoidina conţinută în colorant se dizolvă în solvent, producînd pete pe ţesături.

Tabela 1

MODIFICĂRI DE NUANŢĂ

Adaosuri de colorant parazitar	1	2	3	4
0,5% crisoidină (XIV)	Vopsirea devine mai verde	Vopsirea bronzează, devine mai roşcată	Vopsirea devine mult mai verde, efectul colorantului parazitar se reduce	*Bumbac :* vopsirea devine mai verde ; *Lînă :* devine mult mai verde
0,5% colorant violet direct (VIII)	Vopsirea devine mai violetă, mai închisă	Vopsirea bronzează, devine mai roşcată	Vopsirea devine mult mai verde, efectul colorantului parazitar se reduce	*Bumbac :* vopsirea devine mai violetă, mai închisă ; *Lînă :* devine mai violetă
0,5% colorant albastru direct (XI)	Vopsirea devine mai albastră	Vopsirea bronzează, devine mai roşcată	Vopsirea devine mult mai verde, efectul colorantului parazitar se reduce	*Bumbac :* vopsirea devine mai albastră ; *Lînă :* se modifică foarte puţin
0,5% Verde direct închis A	Vopsirea devine mai verde, mai închisă	Vopsirea bronzează, devine mai roşcată	Vopsirea devine mult mai verde, efectul colorantului parazitar se reduce (cu efect de negru plin, accentuat)	*Bumbac :* vopsirea dev ne mai verde, mai închisă ; *Lînă :* se închide în nuanţă
0,5% Roşu acid 2A	Vopsirea devine mai violetă, mai închisă	Vopsirea bronzează, devine mai roşcată	Vopsirea devine mult mai verde, efectul colorantului parazitar se reduce	*Bumbac :* vopsirea devine mai violetă, mai închisă ; *Lînă :* devine mai roşie
0,5% colorant albastru acid (VII)	Vopsirea devine mai albastră, puţin mai închisă	Vopsirea bronzează, devine mai roşcată	Vopsirea devine mult mai verde, efectul colorantului parazitar se reduce	*Bumbac :* vopsirea devine mai albastră, puţin mai închisă ; *Lînă :* devine mai albastră

S-a cercetat modificarea efectelor de mătase acetat.

S-a constatat că numai în cazul adaosului de crisoidină efectul de murdărire este accentuat.

A fost verificată substantivitatea colorantului similar realizat din semidină în laboratorul de cercetări al fabricii «Colorom» şi s-a constatat că produsul nu este substantiv pentru fibrele celulozice şi deci influenţa lui în fabricaţia obişnuită poate fi neglijată.

Au fost determinate rezistenţele vopsirilor la apă rece, la frecare şi la lumină (tabela 2).

Modificările asupra rezistenţelor sînt neesenţiale în cazul adaosului paraziţilor cercetaţi.

Trebuie totuşi menţionat efectul negativ al cantităţilor mai mari de crisoidină în produsul comercial.

Tabela 2

Vopsire	Rezistenţe		
	apă rece *	frecare	lumină
1 Colorant ca atare	3, 2	4–5	3–4
2 Colorant cu adaos 0,5% crisoidină (XIV)	1–2, 2	4–5	3–4
3 Colorant cu adaos 0,5% violet direct (VIII)	2–3, 2–3	4–5	3
4 Colorant cu adaos 0,5% albastru direct (XI)	2–3, 2	4–5	3
5 Colorant cu adaos 0,5% Verde direct închis A	2–3, 2	4–5	3–4
6 Colorant cu adaos 0,5% Roşu acid 2A	3, 1–2	4–5	3
7 Colorant cu adaos 0,5% albastru acid (VII)	3, 2–3	4–5	3

* Cifrele se referă la cedare pe pînză nevopsită, prima cifră pe o ţesătură de lînă, a doua pe o ţesătură din bumbac.

De asemenea, la folosirea colorantului în imprimerie se produce un fenomen de pătare a materialului, după operaţia de vaporizare. Petele de culoare galbenă se datoresc crisoidinei care prezintă acest fenomen de migrare la temperatura de vaporizare.

În concluzie se pot constata următoarele:

— Din coloranţii parazitari posibili citaţi în literatura de specialitate, s-au regăsit pe cale cromatografică numai aceia a căror participare faţă de colorantul de bază este în proporţie suficientă pentru a putea fi decelaţi pe această cale.

— S-a demonstrat cromatografic că produsul Benzotiefschwarz RW — Bayer conţine cei mai mulţi coloranţi parazitari şi în special faptul că are un conţint substanţial din colorantul Verde direct închis A care îi dirijează nuanţa la vopsire spre verde.

— Variind proporţiile coloranţilor parazitari în amestec faţă de colorantul de bază se poate obţine o deviere de nuanţă spre nuanţa dorită.

— Adaosul de coloranţi parazitari în proporţie de 0,5% faţă de colorantul de bază nu modifică esenţial rezistenţele.

— Vopsirea în mediu neutru are ca efect o înverzire accentuată a nuanţei.

— Efectele de mătase acetat nu sînt influenţate de adaosul de paraziţi în afară de crisoidină, care accentuează vopsirea fibrelor de acetat, un conţinut prea mare de crisoidină îngreuiază posibilităţile de folosire în practică a colorantului.

Bibliografie

1. *** Colour Index. III, Ed. II, 1956, p. 3 261.
2. Zollinger, H. Chemie der Azofarbstoffe, 1958. Birkhäser Verlag Basel und Stuttgart.
3. Hodgson, N. J. În: Chem. Soc. 1943, p. 379.
4. Fierz—David, H. E. şi Blangey, L. Grundlegende Operationen der Farbenchemie, **8**, ed. Wien, 1952, Springer V.
5. Allan, J. şi Podstata, I., În: Collection **28**, 1963, p. 349.
6. Suckfüll, F. şi Ditmar, H. În: Chimia **15**, nr. 1, 1961, p. 137.
7. *** D.R.P. 153557.
8. Filippacev, S.P., şi Cekalin, N.A. Industria de anilină, brevet 4413476, 1934.
9. Cekalin, M. A., şi Eriomin, F. F. Fabricarea coloranţilor azoici. Ed. tehnică, Bucureşti, 1954.

V. Kraft și H. Grigoriu

Unele aspecte ale analizei prețului de cost în întreprinderile chimice

Realizarea importantelor sarcini trasate prin Directivele Congresului al III-lea al Partidului Muncitoresc Romîn în ceea ce privește dezvoltarea industriei chimice în țara noastră îi asigură acestei ramuri un rol hotărîtor în dezvoltarea întregii economii naționale. Importanța ramurii industriale chimice în cadrul economiei este evidențiată prin mărimea unor indicatori economici; sub acest aspect, valorile superioare ale indicatorilor atinși în industria noastră chimică, față de cei realizați în ansamblu pe industrie, confirmă situația general valabilă în țările puternic industrializate.

Astfel, în primii patru ani ai planului șesenal, producția globală industrială a crescut cu 74%, cu un ritm mediu anual de creștere de 15%, față de circa 13% ritm prevăzut; în industria chimiei, hîrtiei și celulozei acest ritm a fost de 24,3%.

Dezvoltarea producției industriale în ritmurile arătate determină necesitatea unei realizări corespunzătoare a principalilor indicatori ai activității economice, în vederea înfăptuirii principiului de bază al economiei socialiste: obținerea de rezultate maxime cu cheltuieli minime. Atingerea acestui obiectiv implică folosirea cît mai eficientă a forței de muncă și a mijloacelor de producție, economisirea — pe toate căile — a cheltuielilor ocazionate de munca vie și materializată.

Amploarea dezvoltării economiei noastre naționale în planul șesenal a determinat ca prin Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. să se prevadă pentru această perioadă economii, prin reducerea prețului de cost și a cheltuielilor de circulație, de 80—82 miliarde lei, ceea ce echivalează cu peste 45% din totalul investițiilor prevăzute a se realiza în economia națională. Sarcina de reducere a prețului de cost, corespunzătoare volumului de economii ce trebuie realizat în industrie, a fost stabilită la 15—16% în industria republicană, iar în cadrul acesteia pentru industria chimică cel puțin 25%.

Orientarea dezvoltării industriei noastre chimice la nivelul tehnicii mondiale, prin introducerea celor mai noi procedee de fabricație, construcția de capacități optime de producție, asigurarea unui grad înalt de mecanizare și automatizare, valorificarea deșeurilor, complexul de măsuri tehnico-organizatorice realizate în întreprinderile chimice au determinat importante succese în reducerea prețului de cost în primii trei ani ai planului șesenal. Reducerea prețului de cost în această perioadă, exprimată procentual față de anul precedent, precum și volumul economiilor realizate în anii respectivi se prezintă astfel: *

Organizarea acțiunii de reducere a prețului de cost demonstrează — prin rezultatele obținute — necesitatea intensificării evidențierii și utilizării tuturor rezervelor interne de care dispun întreprinderile, în scopul reducerii sistematice a prețului de cost. În acest sens, analiza complexă a structurii și mai ales a reducerii prețului de cost al producției chimice poate releva diferitele aspecte ale activității desfășurate în întreprinderi: condițiile tehnico-economice ale proceselor de producție, nivelul tehnico-organizatoric, gradul de introducere a tehnicii noi etc. Unele aspecte metodologice ale analizei prețului de cost în întreprinderile chimice, care se prezintă în continuare, pot fi folosite ca instrument eficace de depistare și utilizare a rezervelor interne, în scopul realizării unui nivel din ce în ce mai redus al acestui indicator sintetic al activității economice.

* M. Florescu, Reducerea prețului de cost în industria chimică, Probleme economice nr. 6, 1963.

	1960	1961	1962
Prețul de cost, %	6,4	8	6,1
Economii, mil. lei	346	489	430

A. Analiza structurii prețului de cost

Studiul componenței cheltuielilor de producție în decursul unei perioade ($C_1, \ldots, C_n$ — pe elemente primare sau articole de calculație) permite stabilirea unor indici direcți și indirecți de structură, cu ajutorul cărora se caracterizează nivelul tehnico-economic al activității desfășurate.

Indicii direcți de structură relevă greutatea specifică γ a fiecărei cheltuieli de producție C_i în totalul acestora C_T:

$$C_1 + C_2 + \ldots + C_n = \sum_{i=1}^{n} C_i = C_T$$

$$\gamma_{C_i} = \frac{C_i}{C_T}; \quad (\gamma_{C_i} \leqslant 1)$$

Studiul ponderii unor cheltuieli în prețul de cost al producției chimice evidențiază importanța deosebită a consumului de materii prime și materiale de bază în toate întreprinderile, rolul deosebit al combustibilului sau energiei electrice în procesele termo- sau electrochimice, rolul cheltuielilor indirecte, al celor convențional constante, etc. Indicii direcți de structură reflectă astfel particularitățile fabricației unor anumite produse în întreprindere, specificul producției în unele procese, subramuri și ramuri industriale; studiul acestor indici orientează acțiunea de reducere a prețului de cost, care trebuie axată pe cheltuielile preponderente.

Indicii indirecți de structură I rezultă din considerarea volumului unor cheltuieli de producție C_i în raport cu un anumit nivel de cheltuieli C_0 din prețul de cost:

$$I = \frac{C_i}{C_0}; \quad (I \gtrless 1)^*$$

Prin acești indici de structură se pot reliefa aspecte importante ale activității desfășurate în întreprinderi în decursul unei perioade, și anume: gradul de dezvoltare tehnică, nivelul tehnico-organizatoric al procesului, gradul de gospodărire a resurselor etc.

a. Dintre *indicii nivelului dezvoltării tehnice* a producției se pot evidenția următorii:

— Gradul de dotare tehnică a producției I_{dt}**, care se stabilește prin raportul dintre cheltuielile cu munca materializată în produse (de exemplu: C_a — cheltuielile cu amortizarea s.a.) și cheltuielile cu munca vie (C_{sd} — cheltuielile cu salariile directe):

$$I_{dt} = C_a / C_{sd}; (\gtrless 1);$$

* Indicii indirecți de structură I pot rezulta din cei direcți γ_C astfel:

$$I = \frac{C_i}{C_0} = \frac{C_i / C_T}{C_0 / C_T} = \frac{\gamma_{C_i}}{\gamma_{C_0}};$$

evidențiind astfel totodată ponderea importantă a cheltuielilor luate în calcul. Se observă, de asemenea, că dacă $C_0 = C_T$, atunci $I = \gamma$, iar cînd $C_0 = C_i$ atunci $I = 1$.

** N. Luca. Structura prețului de cost și semnificația unor indicatori de structură. Revista de statistică, nr. 4, 1959.

— Gradul de mecanizare sau automatizare a procesului de producţiea $I_{m,\,a}$ care se stabileşte prin raportul dintre cheltuielile ocazionate de producţia obţinută cu mijloace de muncă şi procese mecanizate sau automatizate $C_{m,\,a}$ şi cheltuielile de industrializare (C_{ids} — care includ cheltuielile cu combustibilul şi energia tehnologică, precum şi salariile directe):

$$I_{m,\,a} = C_{m,\,a}/C_{ids}\ ;\ (\gtrless 1);$$

— Gradul de asimilare a produselor noi I_{ap}, care se determină prin raportul dintre cheltuielile legate de însuşirea şi fabricarea produselor noi (C_{ifp} — cheltuieli care se raportează asupra producţiei) şi cheltuielile de industrializare C_{ids}:

$$I_{ap} = C_{ifp}/C_{ids};\ (\gtrless 1)\ .\ \text{ş. a.}$$

b. Dintre *indicii nivelului tehnico-organizatoric* al procesului de producţie se pot evidenţia următorii:

— Gradul folosirii materialelor în procesul de producţie I_{fm}, care se poate caracteriza pe baza volumului de cheltuieli pe care le ocazionează stocarea de materiale ΔC_m, ţinînd seamă de cheltuielile cu materialele aprovizionate C_{ma} şi cele consumate efectiv C_{mc}:

$$\Delta C_m = C_{ma} - C_{mc};\ I_{fm} = \Delta C_m/C_{ma}\ ;\ (<1);\ I_{fm'} = C_{ma}/\Delta C_m$$

Aceşti indici reflectă influenţa utilizării materialelor asupra rotaţiei mijloacelor circulante.

— Gradul folosirii utilajului în procesul de producţie I_{fu}, care se poate caracteriza comparînd cheltuielile cu amortizarea utilajului C_a sau cele privind întreţinerea utilajului C_{fu} cu cheltuielile de industrializare C_{ids} :

$$I_{fu} = C_a/C_{ids}\ ;\ I_{fu'} = C_{fu}/C_{ids};\ (\gtrless 1);\ \text{ş.a.}$$

c. Dintre *indicii nivelului de organizare a activităţii* întreprinderii chimice se pot evidenţia următorii:

— Gradul de repartizare a cheltuielilor indirecte asupra producţiei (I_r — coeficient de regie), care se poate determina cunoscînd volumul cheltuielilor indirecte (C_{sf} — de secţie, sau C_{gi} — cele generale ale întreprinderii), precum şi nivelul cheltuielilor luate drept bază (cheie) de repartiţie (C_b — fie cheltuielile cu salariile directe, fie cele cu materiile prime etc.):

$$I_{r_1} = C_{sf}/C_b\ ;\ I_{r_2} = C_{gi}/C_b\ ;\ (\gtrless 1)$$

Aceşti indici intervin cu un rol hotărîtor în calculul preţului de cost pe unitatea de produs.

— Gradul de echivalare a sortimentelor produse cu tehnologie asemănătoare (I_e — coeficient de echivalenţă), care se poate determina comparînd nivelul unor cheltuieli (C_i — fie cheltuieli sau consum de materii prime, fie cheltuieli sau consum de manoperă etc.) atinse la orice produs x, cu acelea atinse la un produs de bază o:

$$I_e = C_{ix}/C_{i_o} \qquad (\gtrless 1)$$

— Gradul de gospodărire a resurselor întreprinderii I_g se poate caracteriza comparînd volumul cheltuielilor neproductive C_n, al cheltuielilor ocazionate de rebuturi C_r etc. cu cheltuielile de industrializare C_{ids} sau cu cele productive C_p :

$$I_{g_1'} = C_n/C_{ids};\ I_{g_2'} = C_r/C_{ids}\ ;\ (\gtrless 1)\ ;$$

$$I_{g_1''} = C_n/C_p\ ;\ I_{g_2''} = C_r/C_p\ ;\ (\gtrless 1);$$

Tabela 1

Articole de calculaţie		mil. lei	Indicatori de structură:	
			direcţi, %	indirecţi
Materii prime şi mat. dir.	C_{md}	18,6	68,7	dotare tehnică:
Combustibil tehnologie	C_{comb}	3,8	14	$(I_{dt} = C_a/C_{sd})$ 2,67
Energie electrică tehnologică	C_{ee}	1,4	5,18	mecanizare:
Salarii directe	C_{sd}	0,3	1,12	$(I_m = C_m/C_{ids})$ 0,565
Total cheltuieli directe	C_d	24,1	89,0	$(I_{m'} = C_m/C_d)$ 12,9 %
Cheltuieli întreţinere şi funcţionare utilaj	C_{fu}	1,2	4,44	$(I_{m''} = \gamma C_m)$ 11,4 %
din care: cheltuieli amortizare utilaj	C_a	0,8	2,96	automatizare: $(I_a = C_{aut}/C_{ido})$ 1,02
				$(I_{a'} = C_{aut}/C_d)$ 23,3 %
cheltuieli comune secţie fabricaţie	C_{cs}	0,7	2,56	$(I_{a''} = \gamma C_{aut})$ 20,6 %
Total cheltuieli de secţie fabric.	C_{sf}	1,9	7,00	
Cheltuieli generale ale întreprinderii	C_{gi}	1,1	4,00	folosirea materialelor: $(I_{fm'} = C_{md}\ \Delta C_{md})$ 10,8
Total cheltuieli indirecte	C_{ind}	3,0	11,0	
Total cheltuieli	C_T	27,1	100	folosirea utilajului: $(I_{fu'} = C_a/C_{ids})$ 0,146
				$(I_{fu''} = C_{fu}/C_{ind})$ 40 %
Cheltuieli industrializare ($C_{ids} = C_{comb} + C_{ee} + C_{sd}$)		5,5	20,3	
Cheltuieli directe în procese mecanizate	C_m	3,1	11,4	coeficienţi de regie: — de secţie $(I_{r_1'} = C_{sf}/C_{md})$ 10,2 %
Cheltuieli directe în faze automatizate	C_{aut}	5,6	20,6	— de întreprindere
Cheltuieli cu stocuri materiale	C_{md}	0,8	2,96	$(I_{r_2''} = C_{gi}/C_{md})$ 5,97%

— Gradul de valorificare a deşeurilor I_{vd} se poate determina comparînd volumul cheltuielilor ocazionate de deşeuri C_{ds} cu cheltuielile cu materialele directe C_{md}:

$$I_{vd} = C_{ds}/C_{md};\ \text{ş. a.}$$

Aşa cum se poate observa din studiul structurii preţului de cost al producţiei chimice, se pot trage o serie de concluzii privind însuşi nivelul producţiei desfăşurate în decursul unei perioade în cadrul întreprinderii.

Rezultatele studiului preţului de cost al producţiei-marfă obţinute în decursul unei perioade în cadrul unei întreprinderi de produse anorganice sînt redate în tabela 1.

B. Analiza reducerii preţului de cost

Studiul reducerii preţului de cost al producţiei chimice permite determinarea unor importanţi indicatori necesari analizei tehnico-economice a procesului producţiei, evidenţiază interdependenţa dintre aceşti indicatori ai activităţii întreprinderii şi parametrii procesului de producţie (stabilind astfel corelaţia dintre cauze şi rezultatele obţinute) şi determină influenţa unor factori hotărîtori în acest proces asupra nivelului reducerii preţului de cost. În cadrul acestui studiu se relevă o serie de indici direcţi şi indirecţi de reducere a preţului de cost.

I. Indicii direcţi de reducere reflectă modificarea în timp a cheltuielilor de producţie fie faţă de nivelul planificat în cadrul aceleiaşi perioade, fie faţă de acela atins într-o altă perioadă *:

— în mărime absolută, indicii direcţi exprimă volumul economiilor realizate pe unitatea de produs Δ_{pc} sau pe întreaga producţie Δ_C):

$$\Delta_{pc = pc_1 - pc_0};\ \Delta_C = \Sigma_{q_1 \cdot pc_1} - \Sigma_{q_1 \cdot pc_0},$$

în care:

pc este preţul de cost pe unitatea de produs;

q — volumul fizic al producţiei;

1 şi 0 — indicele efectiv atins şi cel planificat în decursul aceleiaşi perioade, sau indicii a două perioade diferite;

— în mărime relativă, indicii direcţi exprimă în % reducerea preţului de cost pe unitatea de produs δ_{pc} sau pe întreaga producţie δc ;

$$\delta_{pc} = \frac{pc_1 - pc_0}{pc_0}\ ;\ \delta_C = \frac{\Sigma q_1 \cdot pc_1 - \Sigma q_1 \cdot pc_0}{\Sigma q_1 \cdot pc_0}$$

* În planificarea activităţii întreprinderilor industriale chimice se folosesc indicii direcţi de reducere a preţului de cost, atît în mărime absolută cît şi relativă, precum şi indicele volumului de economii realizate raportate la 1 000 lei, valoarea producţiei-marfă.

Studiul reducerii cheltuielilor de producție în cadrul unei întreprinderi de produse anorganice, care a obținut în decursul unei perioade o anumită producție q_1 cu un anumit preț de cost planificat p_{c_0} și efectiv realizat p_{c_1} arată următoarele:

Produse	Cantități	Preț de cost, lei/t		Economii, lei/an		Reducerea cheltuielilor	
	(q_1) – t/an	p_0	p_1	Δpc	ΔC	δpc, %	
A	100 000	800	750	−50	−5 000 000	−6,25	$\delta C = -8{,}54\%$
B	120 000	650	580	−70	−8 400 000	−10,75	
C	80 000	900	820	−80	−6 400 000	−8,9	
					−19 800 000		

Utilizarea indicilor direcți pentru reliefarea reducerii prețului de cost al producției chimice trebuie să servească la determinarea cauzelor care au condiționat volumul acestor economii; în acest sens analiza modificării prețului de cost permite evidențierea factorilor de bază ai reducerii cheltuielilor, precum și influența lor asupra prețului de cost.

Urmărind modificarea prețului de cost pe unitatea de produs i_{pc} se poate observa că reducerea lui apare condiționată de dinamica volumului producției i_q și a cheltuielilor ocazionate i_{CT}:

$$i_{pc} = \frac{p_{c_1}}{p_{c_0}} = \frac{C_{T_1}/q_1}{C_{T_0}/q_0} = \frac{C_{T_1}/C_{T_0}}{q_1/q_0} = \frac{i_{C_T}}{i_q};$$

$$\delta_{pc} = \frac{p_{c_1} - p_{c_0}}{p_{c_0}} = \frac{p_{c_1}}{p_{c_0}} - 1 = \frac{{}^{i}CT}{i_q} - 1; \quad \left(= \frac{{}^{i}C_T - i_q}{i_q}\right)$$

Volumul cheltuielilor de producție are drept componente principale cheltuielile directe C_d, precum și cele indirecte C_{ind}:

$$\delta_{pc} = \frac{i_{C_T}}{i_q} - 1 = \frac{\dfrac{C_{d_1} + C_{ind_1}}{C_{T_0}}}{i_q} - 1 = \frac{\dfrac{C_{d_1}}{C_{T_0}} + \dfrac{C_{ind_1}}{C_{T_0}}}{i_q} - 1 =$$

$$= \frac{\dfrac{C_{d_1}}{C_{d_0}} \times \dfrac{C_{d_0}}{C_{T_0}} + \dfrac{C_{ind_1}}{C_{ind_0}} \times \dfrac{C_{ind_0}}{C_{T_0}}}{i_q} - 1 = \frac{i_{Cd} \cdot \gamma_{Cd} + i_{Cind} \cdot \gamma_{Cind}}{i_q} - 1$$

(în care γ_C este greutatea specifică a cheltuielilor de producție).

Analizînd componentele principale ale cheltuielilor directe (C_{md} – cu materialele directe și C_{sd} – cu salariile directe), precum și indirecte (C_{ind_v} – variabile și C_{ind_f} – cu caracter fix), în raport cu volumul producției q, reies tocmai factorii de bază ai reducerii prețului de cost în întreprinderile chimice:

$$p_c = \left(\frac{C_{md} + C_{sd}}{q}\right) + \left(\frac{C_{ind_v} + C_{ind_f}}{p}\right);$$

$$\delta_{pc} = \left(\frac{{}^{i}C_{md}}{i_q}\gamma_{C_{md}} + \frac{i_{C_{sd}}}{i_q}\gamma_{C_{sd}}\right) + \left(\frac{i_{C_{ind_v}}}{i_q}\gamma_{C_{ind_v}} + \frac{\gamma_{C_{ind_f}}}{i_q}\right) - 1$$

Prin studiul reducerii prețului de cost cu ajutorul indicilor direcți se evidențiază astfel influența hotărîtoare pe care o au unii factori ai procesului de producție asupra nivelului prețului de cost, și anume:

– reducerea consumului specific i_{cs} și a prețului de achiziție i_{pa} al materiilor prime și materialelor directe, utilităților etc.;

– creșterea productivității muncii i_W, care acționează în mod direct asupra reducerii cheltuielilor cu salariile, dar și în mod indirect asupra îmbunătățirii utilizării capacității de producție etc;

– îmbunătățirea utilizării intensive i_{Ni} și extensive i_{Ne} a instalațiilor din secții, ceea ce determină creșterea volumului producției i_q;

– reducerea volumului sau menținerea la acela și nivel a unor cheltuieli indirecte, care prin ponderea lor $\gamma_{C_{ind}}$ ținînd seama de creșterea volumului producției, determină o importantă reducere a costului pe unitatea de produs;

– creșterea salariului mediu i_{sm} în mai mică măsură decît productivitatea muncii, respectînd astfel corelațiile planului de muncă și salarii etc.

Influența fiecăruia dintre factorii evidențiați asupra reducerii prețului de cost al producției poate fi determinată în mod separat astfel:

– prin reducerea parțială a prețului de cost, pe seama reducerii consumului specific și a prețului de achiziție al materialelor:

$$\delta_{p'c} = \left(\frac{i_{C_{md}}}{i_q} - 1\right) \cdot \gamma_{C_{md}} \left(\frac{i_{cs} \cdot i_{pa} \cdot i_q}{i_q} - 1\right) \cdot \gamma_{C_{md}} = \left(i_{cs} \cdot i_{pa} - 1\right) \gamma_{C_{md}};$$

– prin reducerea parțială a prețului de cost pe seama creșterii productivității muncii:

$$\delta_{p''c} = \left(\frac{i_{C_{sd}}}{i_q} - 1\right) \gamma_{C_{sd}} = \left(\frac{i_{C_{sd}}/i_L}{i_q/i_L} - 1\right) \gamma_{C_{sd}} = \left(\frac{i_{sm}}{i_W} - 1\right) \gamma_{C_{sd}};$$

în care i_L reprezintă creșterea numărului de muncitori;

– prin reducerea parțială a prețului de cost pe seama creșterii producției și a reducerii sau menținerii la același nivel a unor cheltuieli indirecte:

$$\delta_{p'''c} = \left(\frac{i_{C_{ind}}}{i_q} - 1\right) \cdot \gamma_{C_{ind}} = \left(\frac{i_{C_{ind}}}{i_{Ni} \cdot i_{Ne}} - 1\right) \cdot \gamma_{C_{ind}}$$

Reducerea globală a prețului de cost al producției rezultă astfel:

$$\delta_{pc} = \delta_{p'c} + \delta_{p''c} + \delta_{p'''c}$$

În decursul unei perioade, în cadrul unei fabrici, prețul de cost al unei tone de colorant este redat în tabela 2.

Tabela 2 *

Costuri	lei/t	Pondere, γ, %
Materii prime	8 214,1	48,76
Semifabricate	120,8	0,73
Utilități	2 796,0	16,62
Total materii directe	11 130,9	66,11
Salarii directe	748,0	4,45
Cheltuieli secție fabricație	2 950,6	17,56
Preț de cost secție	14 829,5	88,12
Cheltuieli generale de întreprindere	2 001,6	11,88
Preț de cost uzinal	16 831,1	100,00

* Cifrele sînt orientative.

În decursul acestei perioade, în urma eforturilor depuse de colectivul de muncă din secții, în scopul îmbunătățirii nivelului tehnico-organizatoric al producției, s-au atins următoarele obiective:

– creșterea volumului producției cu 12% ($i_q = 1{,}12$), bazată mai ales pe creșterea productivității muncii cu 10% ($i_W = 1{,}1$);

– reducerea medie cu 4,5% a consumurilor specifice la materialele directe ($i_{cs} = 0{,}955$);

– reducerea medie a cheltuielilor de achiziție (transport etc.) cu 2% la materialele directe ($i_{pa} = 0{,}98$);

– menținerea volumului cheltuielilor indirecte la același nivel ($i_{C_{ind}} = 1$).

Reducerea prețului de cost datorită influenței fiecărui factor rezultă:

$\delta_{p'c} = (i_{cs} \cdot i_{pa} - 1) \cdot \gamma_{C_{md}} = (0{,}955 \cdot 0{,}98 - 1)\ 0{,}6611 = \ldots = -4{,}3\%$

$\delta_{p''c} = (i_{sm}/i_W - 1) \cdot \gamma_{C_{sd}} = (1{,}02/1{,}1 - 1)\ 0{,}0445 = \ldots = -0{,}3\%$

$\delta_{p'''c} = (i_{C_{ind}}/i_q - 1)\ \gamma_{C_{ind}} = (1/1{,}12 - 1)\ 0{,}2944 = \ldots = -3{,}08\%$

$\delta_{pc} = \delta'_{pc} + \delta''_{pc} + \delta'''_{pc} = (-4{,}3) + (-0{,}3) + (-3{,}08) = -7{,}68\% \ldots 1\,290$ lei/t

Așa cum s-a putut urmări, studiul acestor indicii direcți ai reducerii prețului de cost în industria chimică permite o analiză amplă tehnico-economică a producției și evidențiază în toate

etapele procesului desfăşurat rolul hotărîtor al parametrilor funcţionării instalaţiilor şi folosirii materialelor (parametri tehnologici, calitatea materialelor etc.), care condiţionează direct nivelul indicilor de utilizare, de consum de materiale etc. în fiecare fază tehnologică; acest studiu permite să se determine contribuţia fiecărui loc de muncă în acţiunea de reducere sistematică a preţului de cost al producţiei chimice.

II. În studiul reducerii preţului de cost, *indicii indirecţi* utilizaţi de analiză permit să se evidenţieze în mod deosebit de eficient unele aspecte ale îmbunătăţirii continue a nivelului tehnico-economic al procesului de producţie, şi anume: dezvoltarea sistematică a nivelului tehnic al producţiei, intensificarea utilizării mijloacelor de producţie în cadrul acestui proces etc.; faţă de indicii de structură, care reflectă static unele dintre aspectele amintite, indicii de reducere a preţului de cost au avantajul că reflectă tendinţa de evoluţie în timp a nivelului procesului de producţie. În cadrul studiului elaborat există, de altfel, posibilitatea reliefării unor criterii generale cu ajutorul cărora se determină efectele modificării cheltuielilor de producţie în anumite direcţii.

a. Dintre *indicii creşterii nivelului tehnic* al producţiei se pot evidenţia următorii:

— Indicele creşterii gradului de dotare tehnică λ_1, care se stabileşte urmărind dinamica indicelui de structură I_{dt}* calculat în două perioade diferite (1 şi 0, sau eventual în aceeaşi perioadă, indicele efectiv faţă de cel planificat): $\lambda_1 = I_{dt_1}/I_{dt_0}$.

— Indicele creşterii gradului de mecanizare sau automatizare a producţiei λ_2*, care se determină urmărind dinamica indicelui de structură $I_{m,a}$, a nivelului cheltuielilor ocazionate de producţia cu mijloace mecanizate sau automatizate $C_{m,a}$ sau a ponderii acestor cheltuieli în preţul de cost $\gamma_{C_{m,a}}$, de-a lungul a două perioade (1 şi 0):

$$\lambda_2' = I_{m,a_1}/I_{m,a_0}\ ;\ \lambda_2'' = C_{m,a_1}/C_{m,a_0}\ ;\ \lambda_2''' = \gamma_{C_{m,a_1}}/\gamma_{C_{m,a_0}}.$$

— Indicele creşterii gradului de asimilare de produse noi λ_3, care se determină urmărind dinamica indicelui de structură I_{ap}* a nivelului acestor cheltuieli C_{ifp} sau al ponderii lor $\gamma_{C_{ifp}}$:

$$\lambda_3' = I_{ap_1}/I_{ap_0}\ ;\ \lambda_3'' = C_{ifp_1}/C_{ifp_0}\ ;\ \lambda_3''' = \gamma_{C_{ifp_1}}/\gamma_{C_{ifp_0}}.$$

— Indicele modernizării utilajului întreprinderii λ_4, care se determină urmărind dinamica nivelului cheltuielilor cu amortizarea utilajului C_a sau a ponderii acestora în preţul de cost γ_{C_a}.

$$\lambda_4' = C_{a_1}/C_{a_0}\ ;\ \lambda_4'' = \gamma_{C_{a_1}}/\gamma_{C_{a_0}}\ ;\ \text{ş.a.}$$

Criteriul general care evidenţiază gradul ** de îmbunătăţire a nivelului tehnic al producţiei, stabilit numai pe baza modificării volumului cheltuielilor de producţie, îl constituie mărimea indicelui integral rezultat (λ): $\lambda = \lambda_1 . \lambda_2 . \lambda_3 . . . > 1$

b. Dintre *indicii creşterii nivelului tehnico-organizatoric* al procesului de producţie se pot evidenţia următorii:

1. Indicele intensificării folosirii materiilor prime etc. în procesul de producţie η_m, care se poate stabili ca un indice agregat influenţat de mărimea următorilor indici:

— indicele creşterii vitezei de rotaţie η_{m_1} care se stabileşte urmărind dinamica indicelui de structură $I_{fm'}$*:

$$\eta_{m_1} = I_{fm_1'}/I_{fm_0'}\ ;$$

— indicele creşterii gradului de folosire a materiilor prime etc. η_{m_2}, care se stabileşte urmărind dinamica volumului producţiei i_q în raport cu dinamica nivelului consumurilor specifice i_{cs} şi a preţurilor de achiziţie i_{pa}:

$$\eta_{m_2} = \frac{i_q}{i_{cs} \cdot i_{pa}}\ ;\ \left(= \frac{q_1/q_0}{cs_1/cs_0 \cdot pa_1/pa_0} = \frac{q_1/cs_1 \cdot pa_1}{q_0/cs_0 \cdot pa_0} \right).$$

* A se vedea indicii indirecţi de structură a preţului de cost.

** Ritmul de dezvoltare a nivelului tehnic şi tehnico-organizatoric al producţiei, determinat pe o perioadă mai mare (mai mulţi ani), trebuie calculat pe baza relaţiilor folosite de statistică.

2. Indicele intensificării folosirii sau întreţinerii utilajului în procesul de producţie η_u, care se poate stabili ca un indice agregat influenţat de nivelul următorilor indici:

— indicele creşterii gradului de folosire a utilajului η_{u_1}, care se stabileşte urmărind dinamica volumului producţiei i_q în raport cu dinamica cheltuielilor cu amortizarea utilajului i_{C_a}:

$$\eta_{u_1} = \frac{i_q}{i_{C_a}}\ ;\ \left(= \frac{q_1/q_0}{C_{a_1}/C_{a_0}} = \frac{q_1/C_{a_1}}{q_0/C_{a_0}} \right);$$

— indicele creşterii gradului de folosire şi întreţinere a utilajului η_{u_2}, care se stabileşte urmărind dinamica indicelui de structură — I_{fu} şi $I_{fu'}$*, a nivelului cheltuielilor cu întreţinerea şi funcţionarea utilajului C_{fu} etc:

$$\eta_{u_2}' = I_{fu_1}/I_{fu_0}\ ;\ \ \eta_{u_2}'' = I_{fu_1}'/I_{fu_0}'\ ;\ \ \eta_{u_2}''' = C_{fu_1}/C_{fu_0}.$$

Criteriul general care evidenţiază intensificarea folosirii mijloacelor de producţie, stabilit numai pe baza modificării cheltuielilor de producţie, îl constituie mărimea indicelui integral rezultat:

$$\eta_i = \eta_{i1} \cdot \eta_{i2} \ldots > 1$$

c. Dintre *indicii creşterii nivelului de gospodărire* a întreprinderii se pot evidenţia următorii:

— indicele reducerii nivelului cheltuielilor neproductive ρ_1, al reducerii cheltuielilor cu rebuturile ρ_2 etc., care se determină urmărind dinamica indicilor de structură $I_{g'}$, $I_{g''}$ etc. *, a nivelului cheltuielilor C, sau a ponderii lor în preţul de cost γ_c:

$$\rho_1' = I_{g_1'}/I_{g_0'}\ ;\ \rho_1'' = C_{n_1}/C_{n_0}\ ;\ \rho_1''' = \gamma C_{n_1}/\gamma C_{n_0}\ ;$$

$$\rho_2' = I_{g_1''}/I_{g_0''}\ ;\ \rho_2'' = C_{r_1}/C_{r_0}\ \text{ etc.};$$

— indicele reducerii nivelului cheltuielilor indirecte ρ_3, care se poate stabili ca şi indicii de mai sus, dar şi din dinamica volumului producţiei *iq* în raport cu dinamica cheltuielilor indirecte i_{Cind}:

$$\rho_3' = i_q / i_{Cind}\ ;\ \ \left(= \frac{q_1/q_0}{C_{ind_1}/C_{ind_0}} = \frac{q_1 / C_{ind_1}}{q_0 / C_{ind_0}} \right);$$

— indicele înlocuirii materialelor deficitare ρ_4, care se poate stabili urmărind dinamica nivelului cheltuielilor cu aceste materiale C_{mdf}, sau a ponderii lor $\gamma_{C_{mdf}}$:

$$\rho_4' = C_{mdf_1}/C_{mdf_0}\ ;\ \rho_4'' = \gamma_{C_{mdf_1}}/\gamma_{C_{mdf_0}}\ ;\ \text{etc.}$$

Criteriul general care evidenţiază îmbunătăţirea nivelului de gospodărire a întreprinderii, stabilit pe baza modificării cheltuielilor de producţie, îl constituie mărimea indicelui integral rezultat:

$$\rho = \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot \rho_3 \cdot \ldots < 1.$$

În studiul elaborat asupra reducerii preţului de cost al producţiei există — după cum s-a arătat — posibilitatea determinării unor indici indirecţi, care reliefează gradul de îmbunătăţire a nivelului producţiei sub diferite aspecte şi permit stabilirea unor criterii generale în fiecare din aceste direcţii. Trebuie arătat, de asemenea că în cadrul aceluiaşi studiu există posibilitatea determinării unor criterii generale asupra îmbunătăţirii nivelului producţiei unei întreprinderi chimice în ansamblu; indicii folosiţi în acest scop revin drept indici de eficienţă generală *** a dezvoltării procesului de producţie:

— gradul de rentabilizare a procesului de producţie φ reflectă intensificarea folosirii integrale a resurselor totale ale unei întreprinderi; acest indice se poate stabili ţinînd seamă de nivelul reducerii relative a preţului de cost al producţiei:

$$\varphi = 1 - \delta_{pc};\ (> 1);$$

*** Aceşti indici sînt incluşi în nomenclatorul indicilor eficacităţii economice a investiţiilor în economia noastră naţională.

— gradul (termenul) de recuperare τ a cheltuielilor ocazionate de utilajele şi construcţiile necesare introducerii tehnicii noi în întreprinderile chimice; acest indice se stabileşte pe baza cheltuielilor de investiţii I şi de exploatare C_e legate de noile utilaje şi construcţii, ţinînd seamă de nivelul reducerii absolute a preţului de cost al producţiei (ΔC=economii realizate), atinse în urma introducerii tehnicii noi:

$$\tau = \frac{I}{Econ - C_e} = \frac{I}{Econ_{nete}} < \tau_r$$

în care τ_r reprezintă termenul de recuperare pe ramura industriei chimice.

Aceşti indici generali, precum şi criteriile evidenţiate prezintă o deosebită importanţă în calculele de eficienţă economică globală, legată mai ales de introducerea tehnicii noi în întreprinderi.

De exemplu în secţia de carbid din cadrul unei fabrici, în urma analizării temeinice a activităţii desfăşurate în decursul unei perioade, se preconizează o serie de măsuri tehnico-organizatorice (legate de intensificarea utilizării cuptoarelor, mecanizarea unor procese manuale, modificarea sistemului de turnare a carbidului ş.a.) menite să îmbunătăţească nivelul procesului de producţie, şi anume:

— să crească volumul producţiei (de la 20 000 la 22 000 t/an) pe seama creşterii productivităţii muncii (cu 12%);

— să se reducă consumul specific de energie electrică (cu 5%) şi de electrozi (cu 2%);

— să se reducă volumul unor cheltuieli indirecte (cu 1%).

Pentru introducerea acestor măsuri sînt necesare unele dispozitive, aparate, etc., care costă 1 452 300 lei, cheltuielile de exploatare fiind 148 600 lei/an.

Dacă ţinem seama de preţul de cost al carbidului şi structura lui (1 760 lei/t, cheltuielile cu energia electrică reprezentînd 28,2%, cele cu electrozii — 6,2%, cele cu manopera — 9,8%, cele indirecte variabile — 11,7%), reducerea în %, a preţului de cost reiese δ_{pc}:

$$\delta_{pc} = \delta_{p'c} + \delta_{p''c} + \delta_{p'''c};$$

$$\delta'_{pc} = \delta_{cs} \cdot \gamma C_{md} = \frac{-5}{100} \cdot \frac{28{,}2}{100} + \frac{-2}{100} \cdot \frac{6{,}2}{100} = \ldots = -1{,}534\%$$

în care:

δ_{cs} este reducerea consumului specific;

γC_{md} — ponderea cheltuielilor cu materialele directe;

$$\delta_{p''c} = \left(\frac{1}{i_W} - 1\right) \cdot \gamma C_{sd} = \left(\frac{1}{1{,}12} - 1\right) \cdot \frac{9{,}8}{100} = \ldots = -1{,}029\%$$

în care:

i_W reprezintă dinamica productivităţii muncii;

γC_{sd} — ponderea cheltuielilor cu salariile directe;

$$\delta_{p'''c} = \left(\frac{i_{C_{ind}}}{i_q} - 1\right) \cdot \gamma C_{ind} = \left(\frac{0{,}99}{1{,}1} - 1\right) \cdot \frac{11{,}7}{100} = \ldots = -1{,}17\%$$

în care:

$i_{C_{ind}}$ este dinamica cheltuielilor indirecte variabile;

i_q — dinamica volumului fizic al producţiei;

γC_{ind} — ponderea cheltuielilor indirecte;

$$\delta_{pc} = \delta_{p'c} + \delta_{p''c} + \delta_{p'''c} = (-1{,}534) + (-1{,}029) + (-1{,}17) =$$
$$= -3{,}733\% = \ldots = 66{,}7 \text{ lei/t}$$

Gradul de rentabilitate a fabricaţiei carbidului a crescut în proporţia reducerii preţului de cost (cu 3,733%); datorită volumului de economii nete care se pot obţine în decursul unui an ($Econ_{nete}$), introducerea MTO prezintă eficacitate economică, deoarece se recuperează într-un termen scurt (τ):

$$Econ = 66{,}7 \text{ lei/t} \cdot 22\,000 \text{ t/an} = 1\,467\,000 \text{ lei/an};$$
$$Econ_{nete} = 1\,467\,000 - 148\,600 = 1\,218\,400 \text{ lei/an};$$

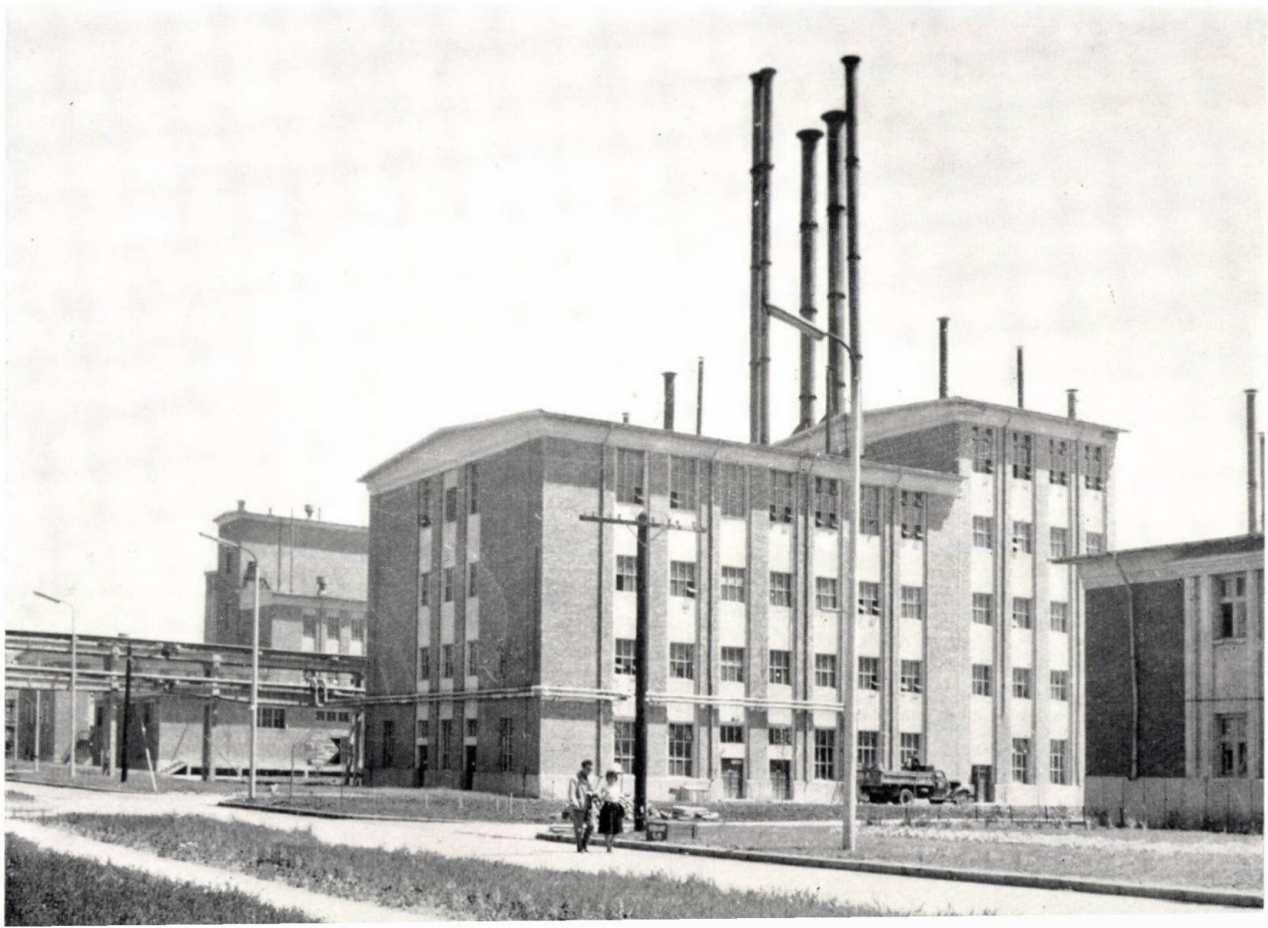
$$\tau_r = \frac{I}{Econ_{nete}} = \frac{1\,452\,300}{1\,218\,400} = 1{,}2 \text{ ani}$$

★

Întregul sistem de indici — direcţi şi indirecţi — folosit pentru studiul structurii şi mai ales al reducerii preţului de cost al producţiei chimice permite să se evidenţieze toate aspectele esenţiale care caracterizează nivelul desfăşurării procesului de producţie în întreprinderi.

Utilitatea unei astfel de analize ar putea fi asigurată în cazul în care s-ar iniţia un schimb de experienţă între diferitele întreprinderi chimice cu profil similar, care să urmărească în practică realizarea unor valori optime pentru indicii propuşi. Generalizarea unei metode complexe de analiză a preţului de cost al producţiei chimice ar putea duce în final la stabilirea unor valori normative pentru cei mai caracteristici indici, asigurîndu-se şi cointeresarea corespunzătoare a întreprinderilor în realizarea lor.

Fabrica de Detoxan din cadrul Combinatului chimic — Borzeşti.



TH. I. PÎRTEA

O NOUĂ METODĂ PENTRU DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A MANGANULUI

S-a arătat anterior că în prezenţa sulfocianurii de amoniu, *o*-fenantrolina formează precipitate greu solubile cu ionii elementelor bivalente Zn, Cd, Mn, Ni, Co, Cu, Pb, care pot fi utilizate pentru determinarea gravimetrică a acestor elemente [1, 2, 3, 4,]. În condiţii similare, s-a arătat că şi α,α′-dipiridilul formează precipitate greu solubile care pot fi utilizate pentru determinarea gravimetrică a cuprului [5], a cobaltului şi zincului [6]. Precipitatele obţinute cu aceste amine corespund unor combinaţii stabile şi greu solubile, care pot fi cîntărite de-a dreptul şi imediat, după o prealabilă spălare cu alcool şi eter absolut şi uscare timp de 5 min în exsicatorul de vid.

În lucrarea de faţă se arată că acest reactiv, α,α′-dipiridilul, poate fi utilizat şi pentru determinarea gravimetrică a manganului.

Reactivul, clorhidratul de α,α′-dipiridil, se prepară prin dizolvarea a 2—3 g α,α′-dipiridil, $C_{10}H_8N_2$, în cît mai puţin acid clorhidric diluat (1—2%), sub puternică agitare. Ulterior soluţia de reactiv se completează cu apă distilată pînă la 100 ml, obţinîndu-se astfel o soluţie de reactiv de aproximativ 2—3%.

Modul de lucru. Soluţia slab acidă de $MnCl_2$ (pH=3—5) se completează cu apă distilată, pînă la 25 sau 50 ml. Se adaugă 0,5 g, respectiv 1 g NH_4SCN, în stare solidă, adică aşa încît soluţia de analizat să conţină, neapărat, sulfocianură de amoniu în concentraţie de 2%. Apoi se adaugă soluţia de reactiv pînă ce nu se mai produce nici un precipitat, precum şi încă 2—3 ml în exces. Deoarece precipitatul este parţial solubil în aceste condiţii, iar dacă soluţia de analizat este mai acidă nici nu se formează precipitatul, este necesar ca soluţia să fie neutralizată. De aceea, după adăugarea reactivului, se adaugă, picătură cu picătură, o soluţie diluată de NH_4OH, pînă ce precipitarea este completă, iar soluţia ajunge la pH≃6—7. Precipitatul este cristalin, de culoare slab-galbenă şi se depune repede pe fundul paharului. Se filtrează imediat printr-un creuzet de porţelan A_3, folosind ca apă de spălare o soluţie care conţine 1 g NH_4SCN şi 2 ml soluţie de reactiv la 100 ml apă distilată. Se spală apoi precipitatul de 4—5 ori cu cîte 1—2 ml dintr-un amestec format dintr-o parte alcool absolut şi patru părţi eter absolut, turnat de-a lungul pereţilor creuzetului şi, în sfîrşit, de trei ori cu cîte 1 ml eter absolut. Se usucă timp de 10 min în exsicatorul de vid şi se cîntăreşte imediat. Precipitatul uscat corespunde combinaţiei $[Mn(C_{10}H_8N_2)](SCN)_2$. Factorul de transformare F=0,11226.

Metoda poate fi utilizată şi în cazul cînd manganul se găseşte în prezenţa metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase şi magneziului, iar dacă se foloseşte acidul tartric ca agent de mascare, manganul se poate determina şi în prezenţa antimoniului. După separarea manganului, aşa cum s-a arătat mai înainte, în filtratul care mai poate conţine numai metale alcaline se poate precipita şi doza antimoniul, gravimetric sau volumetric cu ajutorul *o*-oxichinolinei [7, 8, 9].

În tabela 1 sînt arătate cîteva dintre rezultatele obţinute.

Modul de lucru pentru determinarea manganului în prezenţa antimoniului. În soluţia adusă la 35—40 ml, care conţine ionii Mn^{2+} şi Sb^{3+} sub formă de cloruri, eventual şi metale alcaline şi alcalino-pămîntoase, se adaugă 0,5—1 g acid tartric, o picătură de indicator metiloranj şi soluţie de NH_4OH 10% (sau NaOH) pînă la neutralizare. Apoi se adaugă 0,8—1 g NH_4SCN, în stare solidă, şi 5—15 ml soluţie de clorhidrat de α,α′-dipiridil, astfel încît acesta să se găsească în oarecare exces. Se agită cu o vergea de sticlă şi se lasă să stea 2—3 min, cînd precipitatul se depune pe fundul paharului. Se adaugă apoi cîteva picături de soluţie NH_4OH diluat, pînă ce soluţia de deasupra precipitatului devine galbenă, datorită indicatorului, adică soluţia are un pH≃5—6, iar precipitarea devine astfel completă. Se filtrează imediat şi se lucrează mai departe, aşa cum s-a arătat mai înainte pentru determinarea manganului.

Determinarea gravimetrică a antimoniului. În filtratul care conţine antimoniu se adaugă, *la temperatura obişnuită*, 5—10 ml soluţie acetică de *o*-oxichinolină 4%, şi apoi o soluţie de NH_4OH 10% pînă ce antimoniul precipită complet, iar soluţia ajunge la pH≃7—8. Aceasta se cunoaşte uşor fie cu ajutorul unei picături de indicator Universal, fie chiar numai după mirosul slab de amoniac aflat în mic exces. Soluţia care conţine precipitatul se încălzeşte apoi pînă la 50—60°C, pentru ca precipitatul să se aglomereze, şi se lasă să stea liniştit timp de 30—60 min. Se atrage atenţia că în cazul acestei separări precipitarea antimoniului trebuie făcută la temperatura obişnuită, şi numai după ce precipitarea a fost făcută complet se încălzeşte la 50—60°C. Altfel antimoniul nu mai precipită repede şi complet, din cauza excesului de sulfocianură de amoniu şi de α,α′-dipiridil. Se filtrează printr-un creuzet de porţelan A_3, folosind ca apă de spălare o soluţie care conţine 0,2—0,4 g *o*-oxichinolină acetică/l apă distilată (adică 10 ml soluţie reactiv/l apă disti-

Tabela 1

SOLUŢIA DE $MnCl_2$ CONŢINE 0,002902 g Mn/ml

Nr. analizei	Soluţie $MnCl_2$, ml	$[Mn(C_{10}H_8N_2)_2](SCN)_2$ cîntărit, g	Mn conţinut, g	Mn găsit, g	Diferenţa, mg
1	5	0,1290	0,0145[1]	0,0144[8]	−0,03
2	5	0,1291	—	0,0144[8]	−0,03
3	5	0,1287	—	0,0144[1]	−0,07
4	10	0,2576	0,0290[2]	0,0289[2]	−0,10
5	10	0,2580	—	0,0289[6]	−0,06
6*	5	0,1288	0,0145[1]	0,0144[6]	−0,06
7*	10	0,2589	0,0290[2]	0,0290[6]	+0,04
8*	15	0,3881	0,0435[3]	0,0435[6]	+0,03

* Determinările 6, 7, 8 au fost efectuate în prezenţa antimoniului. *Luat:* 0,0610 g Sb; *găsit:* 0,0605; 0,0609; 0,0607 g Sb.

lată). Precipitatul uscat la etuvă la 105—110°C, timp de 45—60 min corespunde combinației $Sb(C_9H_6ON)_3$. Factorul de transformare F=0,2197.

Concluzii

A fost instituită o nouă metodă rapidă și precisă pentru determinarea gravimetrică a manganului, prin precipitarea ionilor Mn^{2+} cu clorhidrat de α,α′-dipiridil în prezența sulfocianurii de amoniu. Precipitatul se spală cu alcool și eter absolut și se usucă apoi, timp de 10 min, într-un exsicator de vid. În stare uscată, combinația obținută corespunde formulei $[Mn(C_{10}H_8N_2)_2](SCN)_2$, care se cîntărește sub această formă. Factorul de transformare F=0,11226.

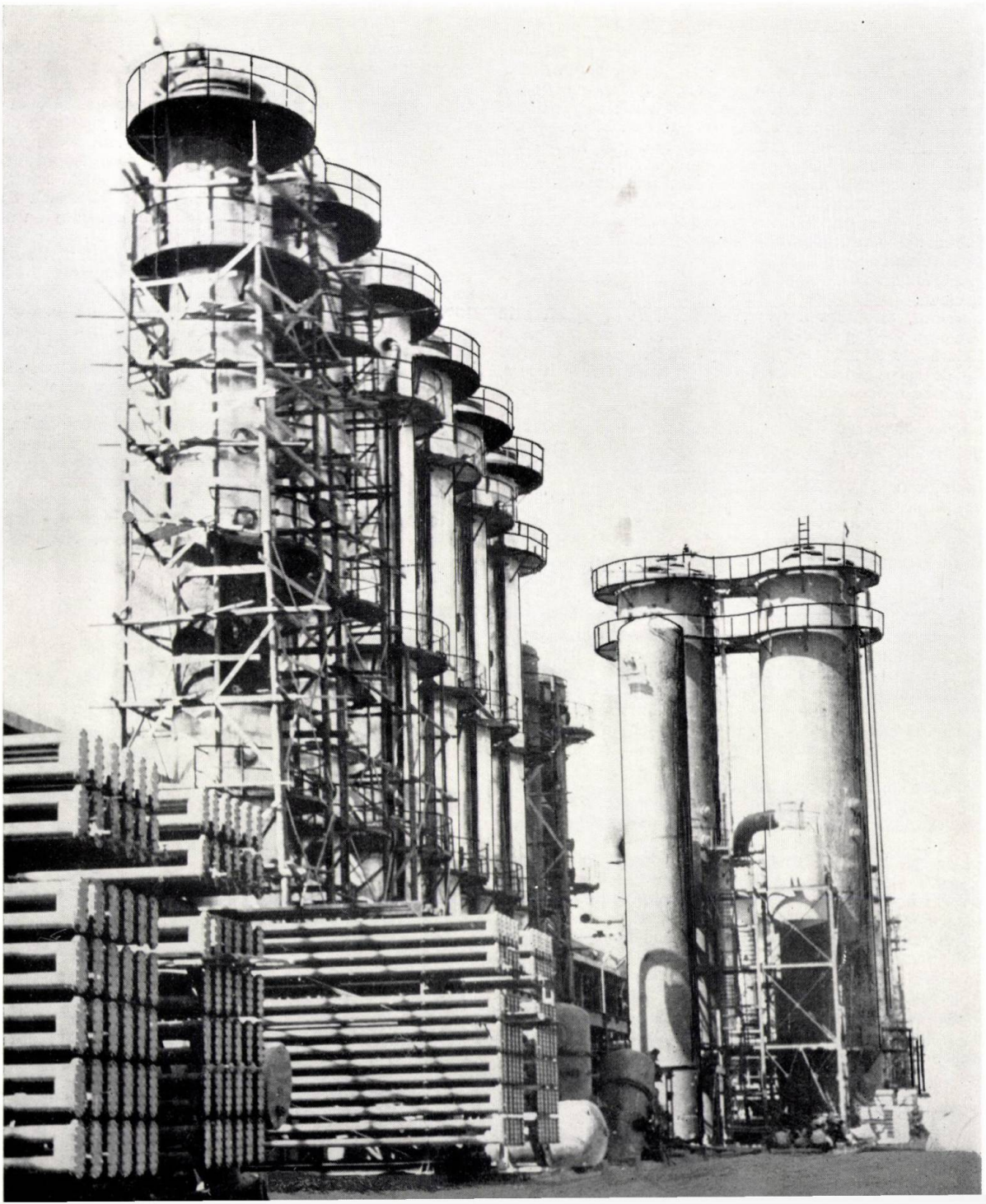
Metoda necesită un timp de lucru minim (30 — 40 min) și poate fi utilizată și pentru determinarea manganului cînd se găsește în prezența metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase și a magneziului. Folosind acidul tartric ca agent de mascare, manganul poate fi determinat și în prezența antimoniului, care, la rîndul lui, poate fi determinat gravimetric prin precipitare cu *o*-oxichinolină. Factorul de transformare F= 0,2197.

Laboratorul de chimie analitică
Facultatea de chimie
Universitatea București

Bibliografie

1. Pirtea, Th. I. În: Rev. Chim. **12**, nr. 2, febr. 1961, p. 91; **12**, nr. 4 apr. 1961, p. 223.
2. Pirtea, Th. I. În: Z. anal. Chem., **184**, 1961, p. 252.
3. Pirtea, Th. I. și J. Simion-Nicolau. Analele Univ. București, **XI**, 1962, p. 101
4. Pirtea, Th. I. În: Mikrochimica Acta, **5**, 1962, p. 813.
5. Pirtea, Th. I. În: Rev. Chim. **13**, nr. 4, apr. 1962, p. 234.
6. Pirtea, Th. I., Crivăț D. și Blănaru El. Analele Univ. București, **XI**, 1962, p. 97.
7. Berg, R. Die analytische Verwendung von *o*-Oxychinolin («Oxin») und seiner Derivate. Die chemische Analyse **34**, 2. Aufl., 1938, p. 15.
8. Pirtea, Th. I. În: Z. anal. Chem., **118**, 1939, p. 26.
9. Pirtea, Th. I. În: Z. anal. Chem. (sub tipar).

Secția spălare monoetanolamină de la Fabrica de amoniac — Combinatul chimic-Craiova.



M. Zapan, D. Narti, E. Vrăbiescu, V. Andreescu şi Z. Coşocaru

NĂMOLUL DE TECHIRGHIOL SCHIMBĂTOR DE IONI*

De foarte mult timp s-au observat proprietăţi remarcabile ale substanţelor minerale ale solului, mai ales la argila coloidală, pentru reţinerea prin adsorbţie a diferiţi cationi. Se menţionează că procesele de schimb al ionilor Na^+ şi K^+ cu ioni de Ca^{2+} şi Mg^{2+} în soluri au fost observate pentru prima oară de către F u c h s în 1833 [1], iar mai tîrziu de către W a y, care a stabilit că schimbul se produce în proporţii echivalente ca şi în procesele chimice.

Cercetările în această direcţie s-au dezvoltat iniţial în sectorul de activitate al geologiei; acolo s-au stabilit primele indicaţii necesare caracterizării calitative a fenomenului, ca, de exemplu, *capacitatea maximă de schimb*, considerată ca mărime caracteristică pentru un sol dezvoltat pe o anumită rocă, într-o provincie climatică dată [2].

Pentru o anumită stare de agregare şi un anumit *p*H, capacitatea de a adsorbi cationi creşte, pentru soluri, în *substanţe coloide de bioxid de siliciu electronegative şi se micşorează cînd se măreşte conţinutul în oxid feric şi oxid de aluminiu.*

De mai bine de 30 ani se cunosc determinări ale capacităţii de schimb al coloidelor minerale din sol, ca, de exemplu, bentonita, cu o capacitate care depăşeşte uneori 1,1 mval Ca^{2+}/g [3].

Încă de atunci s-a stabilit şi deosebirea care trebuie să se facă între *capacitatea maximă de schimb* şi *intensitatea de schimb*, care depinde de starea de disociere a cationilor în sediment. În această direcţie, printre primele lucrări sînt cele ale lui C e r n e s c u [4]. Determinarea capacităţii de schimb a solului a format obiectul a multor serii de lucrări [5, 6].

Dar dacă solurile prezintă capacitate de schimb ionic, desigur că şi nămolul din unele lacuri închise posedă această proprietate, datorită compoziţiei şi mediului în care sînt cuprinse [7].

Cercetînd compoziţia nămolului din lacul Techirghiol, un produs natural al transformărilor biotice complexe, se constată că el conţine un amestec de substanţe minerale şi organice. Prezenţa substanţelor bituminoase şi a celor humice, pe lîngă proporţii ridicate de bioxid de siliciu, parţial în stare coloidă, oxid feric şi oxid de aluminiu, îi conferă proprietăţi naturale de schimb ionic ca şi ale solurilor.

Nămolul, acest amestec intim, este alcătuit din trei faze:

— faza lichidă, care cuprinde toate substanţele solubile aflate în soluţia ce îmbibă nămolul în starea lui naturală;

— faza coloidă, compusă din granule coloide minerale şi organice;

— faza solidă, alcătuită dintr-o granulaţie minerală fină în cea mai mare parte.

Granulometria nămolului din lacul Techirghiol arată că majoritatea granulelor au dimensiuni foarte mici, fracţiunile de granule cu diametrul mai mic de 0,1 mm reprezentînd peste 99% din totalul lor, din care cele cu diametrul sub 0,01 mm *însumează* 40% *din totalul granulelor de nămol* (tabela 1).

Această structură granulară extrem de fină explică capacitatea ridicată a nămolului de a reţine apa. La nămolul de Techirghiol proporţia de apă conţinută într-un kilogram de nămol umed este de 643,22 g. Dar apa conţinută în nămol, la rîndul ei, conţine o proporţie ridicată de săruri minerale a căror mineralizaţie este apropiată de aceea a apei lacului în care s-a format acest nămol.

În tabela 2 se arată compoziţia nămolului din lacul Techirghiol, analizat din probe recoltate din zona centrală a lacului, de unde se scoate nămol destinat tratamentelor balneare în staţiune [8].

O menţiune specială trebuie făcută cu privire la metodele folosite pentru analiza compoziţiei chimice a nămolurilor şi a modului de prezentare a rezultatelor analitice.

La analiza nămolurilor terapeutice, în general, se dozează componentele hidrosolubile prin extragerea cu apă în diferite proporţii a unor componente solubile în diferiţi dizolvanţi, ca acidul clorhidric sau acidul acetic de anumite concentraţii, precum şi cele insolubile în aceşti reactivi. Aceste diluări cu apă sau solubilizări chimice produc, însă, o serie de modificări în aspectul compoziţiei nămolului şi constituie tot atîtea cauze de erori de metodă. Astfel, prin diluarea cu apă în proporţii diferite, ca: 1/5, 1/25, 1/50 etc., o parte din substanţele hidrosolubile în starea naturală de imbibiţie a nămolului, care se află adsorbite de faza coloidă, trec în faza lichidă, schimbînd astfel aspectul compoziţiei chimice a nămolului; aceleaşi fenomene se produc şi la substanţele solubilizate cu ajutorul a diferiţi agenţi chimici [9, 10, 11]. De aceea a fost necesară stabilirea unei metodologii speciale care să asigure exactitatea rezultatelor analitice în condiţiile de vecinătate complexă a componentelor chimice în nămol.

Tabela 1

GRANULOMETRIA NĂMOLULUI UMED DIN LACUL TECHIRGHIOL*

Diametrul granulelor, mm	Fracţiunile de granule conţinute		
	g		%
1,0		0,12	0,04
1,0 – 0,5 0,5 – 0,2 0,2 – 0,1	0,46 0,34 0,30	1,10	0,39
0,1 – 0,05 0,05 – 0,02 0,02 – 0,01	16,00 74,00 76,00	166,00	58,82
0,01 – 0,005 0,005 – 0,002 0,002 – 0,001	58,00 18,00 19,00	95,00	33,66
0,001 – 0,0005		2,00	0,71
sub 0,0005		18,00	6,38
Total:		282,22	100,00

* Greutatea specifică (în stare umedă) = 1,280.

* Lucrare comunicată la Sesiunea ştiinţifică republicană de chimie. Iaşi 1964.

Tabela 2

ANALIZA CHIMICĂ A NĂMOLULUI DIN LACUL TECHIRGHIOL

1 kg nămol umed conţine:

Apă şi substanţe volatile	643,22 g
Pierderi prin calcinare	88,94 g
Reziduu calcinat	277,84 g
	1 000,00 g

Componente		1 kg « Peloid-extract » conţine, g	1 kg nămol umed conţine: în stare dizolvată, g	în stare coloidă, g	în stare insolubilă, g	total, g
Clor	Cl^-	51,0304	36,2315	—	—	36,2315
Brom	Br^-	0,0750	0,0532	—	—	0,0532
Iod	J^-	—	—	—	—	—
Azotat	NO_3^-	0,8680	0,6172	—	—	0,6172
Sulfat	SO_4^{2-}	8,3534	5,9309	—	1,8876	7,8185
Fosfat	PO_4^{3-}	0,4616	0,3282	—	3,1361	3,4643
Bicarbonat	HCO_3^-	0,9982	0,7087	—	—	0,7087
Carbonat	CO_3^{2-}	—	—	—	28,4000	28,4000
Sodiu, potasiu	Na^+, K^+	29,6931	21,0821	—	—	21,0821
Calciu	Ca^{2+}	0,3258	0,2313	—	22,7078	22,9391
Magneziu	Mg^{2+}	3,9277	2,7886	—	15,1304	17,9090
Fier	Fe^{3+}	—	—	—	21,5058	21,5058
Mangan	Mn^{2+}	—	—	—	0,0420	0,0420
Aluminiu	Al^{3+}	—	—	—	8,5238	8,5238
Acid metasilicic	H_2SiO_3	0,0160	0,0113	—	—	0,0113
Hidrogen sulfurat	H_2S	0,0092	0,0062	—	—	0,0062
Sulfură de fier	FeS	—	—	—	3,1080	3,1080
Sulf	S	—	—	—	0,6702	0,6702
Bioxid de siliciu	SiO_2	—	—	4,0000	106,6913	110,6913
Oxid de fier	Fe_2O_3	—	—	1,2000	—	1,2000
Oxid de mangan	Mn_2O_3	—	—	—	—	—
Oxid de aluminiu	Al_2O_3	—	—	0,7200	—	0,7200
Coloizi organici*		—	—	2,8000	—	—
Substanţe bituminoase		—	—	—	—	17,4000
Substanţe celulozice		—	—	—	—	32,5500
Substanţe humice		—	—	—	—	7,2400
Substanţe proteice		—	—	—	—	10,6700
Total:		95,7584	67,9892	8,7200 2,8000 5,9200	211,7930	353,5622

* Substanţele coloide organice fiind totalizate împreună cu substanţele organice pe grupe în ultima coloană nu se mai însumează în coloana substanţe coloide.

De altfel, într-o lucrare recent apărută în S.U.A. « Chimia şi oceanele » [12] se arată că problemele chimiei analitice a apei de mare şi de ocean prezintă enorme dificultăţi şi complicaţii, deoarece compuşii din apa mării (ca şi a lacurilor) se găsesc în contact intim pe fundul mării un timp foarte îndelungat (chiar un « timp geologic ») după reacţiile de combinare şi precipitare. Chimiştilor cu renume, ca prof. Dittmar (Germania), le-au trebuit nouă ani pentru a stabili compoziţia procentuală a diferitelor substanţe solide dizolvate în apa mării, iar prof. Forchhammer (Danemarca) i-au fost necesari 20 de ani pentru a completa analizele cîtorva sute de probe de apă colectate din diferite mări şi oceane.

Eforturile depuse de asemenea cercetători au iniţiat un studiu nou, *chimia oceanografică*, care în prezent este folosită pentru cercetarea apelor şi pentru variatele interpretări ale proceselor biologice, chimice, geologice şi meteorologice care au loc în oceane, mări şi lacuri. Nămolurile sînt alcătuite în starea lor naturală din trei faze: lichidă, coloidă şi solidă. Narti a demonstrat într-o serie de cercetări asupra apelor şi nămolurilor terapeutice [13] că faza lichidă alcătuită din soluţia apoasă naturală care îmbibă nămolul, conţinînd toate substanţele solubile din nămol, conferă acestuia proprietăţile chimice şi terapeutice caracteristice individualizate.

Compoziţia acestei faze lichide, extrasă prin filtrare sub presiune de gaz inert, denumită generic « Peloid-extract » şi considerată din punct de vedere chimic de sine stătătoare, este prezentată în tabela 2 în prima coloană (datele sînt raportate la 1 kg extract, spre deosebire de indicarea compoziţiei fazei lichide din nămol, la care datele sînt raportate la 1 kg nămol umed natural).

Din această analiză rezultă că faza lichidă a nămolului este formată dintr-o soluţie hipertonă clorurată, sodică, sulfatată, magneziană, sulfuroasă; nămolul conţine o proporţie de peste 8 g/kg coloizi organici şi minerali, iar în fracţiunea insolubilă se găseşte o porporţie ridicată de silice, carbonaţi, fosfaţi şi sulfaţi de calciu, magneziu, fier şi aluminiu. Culoarea neagră a nămolului se datoreşte sulfurii de fier care se găseşte în proporţie de 3,1080 g/kg şi care se formează prin precipitarea fierului solubil sub acţiunea hidrogenului sulfurat produs de microorganismele specifice nămolului.

De asemenea, este prezentă o proporţie însemnată de sulf nativ.

Substanţele organice dozate pe grupe totalizează 67,86 g/kg nămol umed, din care substanţele celulozice reprezintă 32,55 g, substanţele proteice 10,67 g, substanţele bituminoase 17,40 g şi cele humice 7,24 g.

Concentraţia ionilor de hidrogen ai nămolului de Techirghiol este cuprinsă între pH = 7,2—7,6. Este de semnalat faptul că numeroase încercări de a determina pH-ul pe cale potenţiometrică nu au dat rezultate comparabile, probabil din cauza reacţiilor de polarizare complexe care se produc la contactul nămolului cu electrozii. De aceea, aceste determinări s-au făcut prin metode colorimetrice.

Este interesant de observat că iodul, considerat în general ca unul din factorii activi în tratamentele cu nămolul de Techirghiol, nu a fost identificat în analizele noastre. De altfel, această constatare este în concordanţă cu unele date publicate recent [12] [17].

În apele oceanelor iodul este în proporţie de 0,05 mg/l apă, iar în apa mărilor a fost apreciat la 0,05 p.p.m., adică practic absent.

În tabela 3 se prezintă, pentru comparaţie, conţinutul în greutate al unor elemente într-un kilogram de nămol de Techirghiol şi într-un litru de apă de ocean.

Desigur, ca şi în apa mărilor şi oceanelor, apa şi nămolul din lacul Techirghiol conţin aproape în totalitate şi celelalte elemente chimice, însă în cantităţi foarte mici, de ordinul sub 1 p.p.m. Asemenea aprecieri se fac cu ajutorul analizelor prin activare cu neutroni.

O altă observaţie este *lipsa de proprietăţi radioactive* la nămolul de Techirghiol, ceea ce nu corespunde cu unele publicaţii.

O proprietate deosebită care caracterizează activitatea acestui nămol este însă schimbul ionic.

O probă de nămol uscat de Techirghiol, introdusă într-un dializor, *se comportă ca un schimbător de ioni*, cu o slabă capacitate de schimb. Aşa, de exemplu, faţă de soluţii diluate de $CaCl_2$ (0,05 M) manifestă o capacitate de schimb de 0,610 mval Ca^{2+}/1 000 g nămol. Faţă de soluţii mai concentrate se constată o mai mare capacitate de reţinere. În condiţii statice şi cu o durată de cel puţin şase ore, 1 kg nămol umed de Techirghiol reţine (la 20°C):

Mg^{2+}	11,50 ‰;
Fe^{2+}	9,34 ‰;
Ca^{2+}	5,48 ‰.

Capacitatea lui de schimb pentru cationi este determinată, ca şi la soluri, în primul rînd de cele două componente ale complexului adsorbtiv: *argila* (componenta minerală) şi *humusul* (componenta organică).

Pentru verificarea schimbului de ioni s-a folosit metoda iniţiată de noi [14], care constă în înregistrarea diferenţelor de potenţial electric care se formează în timpul schimbului de ioni

Tabela 3

Componente	Într-un kg nămol de Techirghiol, mg	Într-un l apă de ocean, mg
Clor	36 231	19 000
Sodiu şi potasiu	21 082	10 980
Magneziu	17 909	1,300
Sulf	670	900
Calciu (sol.)	231	400
Brom	0,53	0,50
Iod	—	0,05

între două straturi de cationit, în care sînt introduşi doi electrozi de grafit (fără introducere de sursă de curent electric din afară). Electrozii culeg potenţialul dezvoltat şi îl transmit unui milivoltmetru (fig. 1). Asemenea diferenţe de potenţial pot ajunge pînă la ± 500 mV.

Cantităţi de cîte 50 g nămol au fost introduse în patru dispozitive de sticlă (fig. 1) şi închise imediat pentru ca să nu se producă cu timpul modificări în compoziţia nămolului (care se oxidează puternic în prezenţa oxigenului din aer). După ce s-au stabilit punctele de plecare, notate cu zero mV (prin etalonarea milivoltmetrului), s-au introdus, treptat, din 6 în 6 ore, pînă la 20 ml soluţii 5% de $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeSO_4$, KCl, în decurs de peste trei zile şi s-au urmărit diferenţele de potenţial formate prin reacţiile provocate de substanţele introduse în cele patru dispozitive. Creşterea ±mV arată efectul schimbului de ioni, iar formarea de praguri de intensităţi maxime, după un timp de reacţie, arată saturarea schimbătorului cu ionii din soluţie.

Analizînd rezultatele obţinute (curbele din fig. 2, *A*), se desprinde net activitatea de schimb pentru *calciu*. Potenţialul de schimb pentru ionii Ca^{2+} s-a produs aproape destul de uniform şi regulat (ca şi la schimbătorii de ioni solizi obişnuiţi), arătînd în final valori de peste +150 mV. Faptul că nămolul de Techirghiol conţine o cantitate foarte mică de calciu solubil explică adsorbţia ionilor Ca^{2+}.

Magneziul, cu toate că este prezent în cantitate mare (17,9 g/1 kg nămol), este totuşi mai puternic adsorbit; multiplele substanţe organice existente în nămol sub forma de halogenuri organice leagă magneziul, formînd probabil complecşi. Prin această adsorbţie se formează o diferenţă de potenţial de aproape −350 mV.

În ceea ce priveşte introducerea *fierului* în nămol, se remarcă, după forma curbei de potenţial, prezenţa multor reacţii chimice provocate de nestabilitatea ionului Fe^{2+}, cu formarea de diferiţi compuşi, dar mai ales de FeS. De aceea potenţialele electrice dezvoltate la introducerea soluţiei de $FeSO_4$ sînt diferite în timp şi prezintă variaţii de la −100 la +100 mV.

Potasiul, după potenţialul format, este adsorbit chiar de la început şi se stabilizează.

La interpretarea curbelor trasate după potenţialele electrice dezvoltate în aceste reacţii trebuie să se aibă în vedere şi fenomenele multiple biologice care se produc de către ionii Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, K^+ în reacţii cu microorganismele prezente în nămol, reacţii care manifestă diferenţe de potenţial cu neregularităţi care încă nu pot fi explicate.

După constatarea concludentă de schimb ionic, s-a încercat regenerarea « cationitului nămol» cu o soluţie de NaCl 10%.

Potenţialele electrice au arătat o imediată eliberare de ioni de *calciu* (fig. 2, *B*), care a adus « cationitul nămol» aproape în starea iniţială. Se poate spune că nămolul de Techirghiol se comportă faţă de ionii Ca^{2+} similar multor cationiţi obişnuiţi.

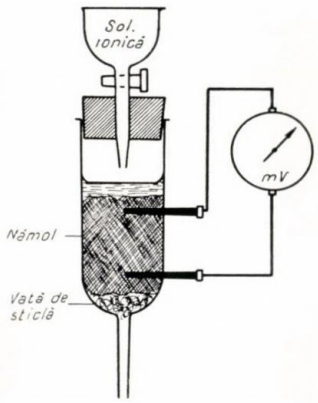


Fig. 1. Dispozitiv pentru cercetarea nămolului ca schimbător de ioni prin potenţialul care se formează între cei doi electrozi de grafit.

Magneziul, în prezenţa soluţiei de clorură de sodiu, s-a stabilizat cu o diferenţă de potenţial maximă de aproape −500 mV. Şi *fierul* în prezenţa soluţiei de clorură de sodiu s-a stabilizat în a treia zi, confirmînd schimbul cu excepţia unor ioni Fe^{2+}, care s-au legat probabil între timp în alte combinaţii. *Potasiul* oscilează între potenţiale nu prea mari.

După G a r r e l s [12], din ionii dizolvaţi în apa mării Na^+ şi K^+ sînt numai în proporţie de 1% intraţi în complecşi; Ca^{2+} este în proporţie de 9%, iar Mg^{2+} în proporţie de 13%. (Majoritatea anionilor sînt însă complexaţi puternic: HCO_3^-=31%, SO_4^{2-}=46% şi CO_3^{2-}=91%.) Aceste aprecieri corespund în mare măsură cu determinările noastre de proporţii de poten-

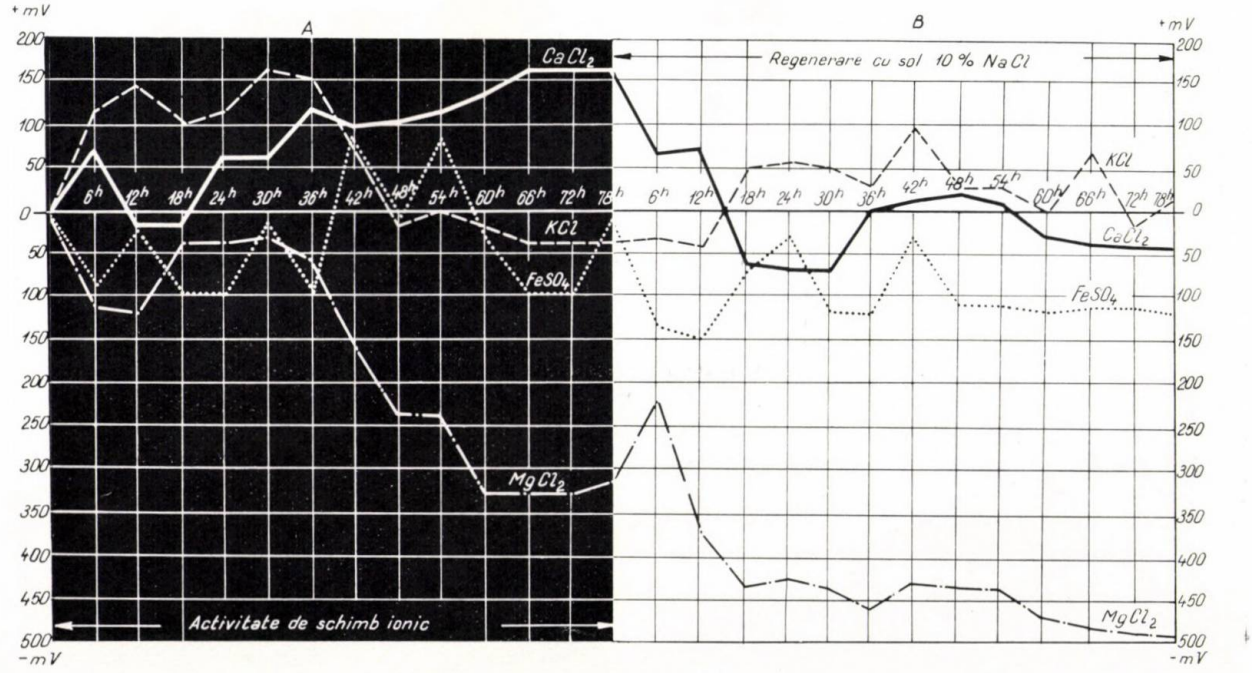


Fig. 2. Reprezentarea grafică a potenţialelor electrice formate între straturile de nămol:
A — la introducerea unei soluţii de $CaCl_2$ 5%, sau $MgCl_2$, sau $FeSO_4$, sau KCl; *B* — la introducerea unei soluţii NaCl 10% în fiecare din cele patru dispozitive cu nămol (tratate în prealabil cu soluţiile de mai sus). Timp de observare: *A* = 78 de ore; *B* = 78 de ore.

ţiale finale arătate de către ionii K^+, Ca^{2+} şi Mg^{2+} în soluţia de nămol cu adaos de NaCl 10% (fig. 2, *B*).

Supunînd acest nămol « regenerat » unui nou schimb de ioni Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, K^+ s-a observat că el este capabil să execute schimbul ionic, însă cu valori ceva mai mici decît cele iniţiale.

Calităţile de schimbător de ioni ale nămolului de Techirghiol se adaugă la calităţile biologice care nu trebuie subestimate. Acest nămol sapropelic, din care se pot forma cu timpul zăcăminte petroliere, s-a format în lac din fauna şi flora în descompunere, în care se află substanţe oestrogene rezultate din glandele şi organele micoorganismelor. De aceea, nămolul conţine o mare cantitate de stimuli biogeni care, absorbiţi, fortifică organismul.

Unele bacterii produc fermentaţia acidului butiric în decursul căreia diferite săruri, cum ar fi cele rezultate din descompunerea celulozei, sînt transformate în acid butiric, cu degajare de CO_2, H_2 şi cu eliberarea concomitentă a unei cantităţi de energie care întreţine viaţa acestor microorganisme [15].

Luînd în considerare şi aspectele biologice, trebuie să se aibă în vedere în primul rînd faza lichidă a nămolului. Folosirea cu succes a « Peloid-extractului » în diferite tratamente confirmă acţiunea fiziologică a nămolului în afară de comportarea lui ca schimbător de ioni.

Concluzii

Tratamentul (ungerea) cu nămol a corpului omenesc timp de 1—2 ore pe zi, pe o durată de 15—20 zile, *produce o scoatere de ioni de* Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, K^+ *din organism.*

Este ştiut din fiziologie că o soluţie care conţine o singură categorie de cationi este toxică pentru ţesutul animal. Pentru a fi « fiziologică », ea trebuie să conţină proporţii determinate, echilibrate, de mai mulţi cationi, mai ales monovalenţi şi bivalenţi. De cea mai mare importanţă biologică sînt ionii de Na^+, K^+ şi Ca^{2+} [16].

Tratamentul cu nămol are în orice caz şi acţiunea de scoatere directă a ionilor de calciu din ţesutul organic, pe care îi presupunem că sînt « în plus »; *nămolul este deci un schimbător de ioni.* Desigur că nămolul de Techirghiol mai posedă şi celelalte proprietăţi curative care se datoresc caracterului biologic. Acest nămol este activ ca schimbător de ioni atît timp cît nu intră peste el apă dulce care conţine ioni Ca^{2+} şi alţi ioni care îi micşorează sau chiar îi anulează activitatea de schimb.

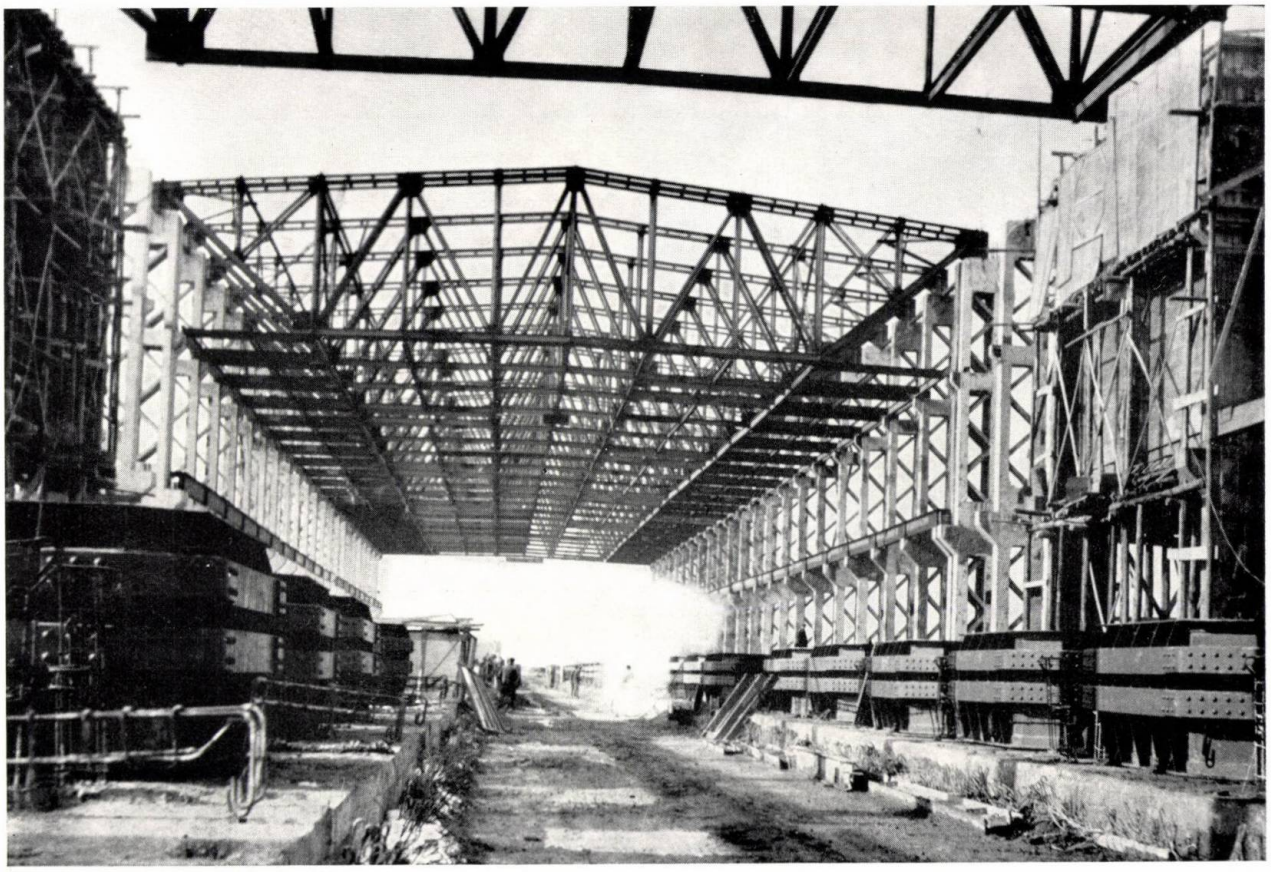
Acţiunea schimbătorilor de ioni asupra ţesutului animal prin piele (comparabil cu o dializă) a fost verificată de noi încă din anul 1958 [7].

Bibliografie

1. Ionescu, D.T. *Schimbători de ioni*, Editura tehnică, Bucureşti, 1961, p. 9.
2. Mattson, S. Anionic and cationic adsorption by Soil colloidal materials of varing SiO_2: R_2O_3-ratio. În: Proc. of Ist. Congr. of Soil Science, Washington, 1927, p. 199.
3. Mattson, S. şi Csiky, S. The cation exchange-maximum in alumino-silicates. În: *Soil science*, 39, 1935, p. 161.
4. Cernescu, N. Capacité maximum et intensité d'échange des alumino-silicates hydratés. În: Studii tehnice şi economice, Seria C, nr. 4, Institutul Geologic, Bucureşti, 1938.
5. Wright, C. H. În: Soil Analysis, London, 1934.
6. Cernescu, N. Determinarea capacităţii de schimb şi a cationilor schimbabili la sol. În: *Studii tehnice şi economice*. Seria C. nr. 5, Institutul Geologic, Bucureşti, 1939.
7. Zapan, M. Idei noi pentru folosirea schimbătorilor de ioni. În: *Rev. Chim.* 9, nr. 9, sept. 1958, p. 516.
8. Narti, D. În: *Studii analitice asupra nămolurilor terapeutice*. Inst. balneologie şi fizioterapie, Bucureşti, 1956.
9. Georgescu, M. *Analiza nămolului din lacul Techirghiol* (1900), în lucrarea P. Bujor « Asupra lacului Techirghiol » 1928.
10. Burada, A. Analiza nămolului din lacul Techirghiol (1927), în lucrarea P. Bujor « Asupra lacului Techirghiol », 1928.
11. Macarovici, Gh. şi Popper, E. Analiza apei şi nămolului din lacul şi împrejurimile oraşului Turda. În: Bul. Soc. ştiinţe, Cluj, 1939, 9, p. 3.
12. *** — Chem. Eng. News, 42 nr. 22, 1964.
13. Narti, D. « Peloid-extractele », soluţii naturale din nămolurile terapeutice. Inst. de balneologie şi fizioterapie, Bucureşti, 1960.
14. Zapan, M. şi colab. *Metodă pentru determinarea continuă a dedurizării apei cu schimbători de ioni.* În: Rev. Chim. 15, nr. 9, sept. 1964, p. 551.
15. Sălăgeanu, N. *Nămolul negru.* În: Almanah de ştiinţă şi tehnică 1964, p. 120.
16. Dognon, A. *Précis de Physico-Chimie biologique et medicale*. Masson, Paris, 1931.
17. Tallmadge, A. J., Butt, B. J., şi Solomon, J. H. *Minerals from Sea Salt*. În Engng. Chem., 56, nr. 7, 1964, p. 44—65.

Catedra de chimie generală a Institutului de petrol, gaze şi geologie — Bucureşti.

Hala principală de fabricaţie de la Uzina de aluminiu—Slatina (în construcţie).



Cronică

Expoziția realizărilor economiei naționale a Republicii Populare Romîne

Cu prilejul aniversării a douăzeci de ani de la eliberarea Romîniei de sub jugul fascist, la 23 August s-a inaugurat la București « Expoziția realizărilor economiei naționale a Republicii Populare Romîne », una dintre cele mai importante manifestări de acest gen organizate pînă în prezent în țara noastră. Această expoziție ocupă o suprafață de peste 100 hectare și reprezintă un bilanț elocvent al principalelor realizări ale economiei țării în perioada 1944—1964.

Prin caracterul său de expoziție economică generală, această manifestare permite vizitatorilor veniți din diferitele regiuni ale țării și din străinătate să constate nu numai nivelul înalt atins de economia țării noastre pe ansamblul ei, ci și în cadrul fiecărei ramuri în parte.

Expoziția scoate în relief îndeplinirea și depășirea planurilor economice anuale și prezintă nivelul tehnic înalt atins de industria noastră, alături de metodele înaintate folosite în agricultură.

Nivelul ridicat de trai al populației este ilustrat de o gamă variată de bunuri de larg consum, precum și de realizările obținute în domeniul social-cultural.

Organizată în două pavilioane mari și în alte numeroase pavilioane mai mici pe malul lacului Herăstrău, această expoziție este împărțită pe ramuri, în așa fel încît vizitatorii să poată urmări atît realizările obținute în cadrul fiecărei ramuri a economiei Romîniei în parte, cît și înlănțuirea dintre acestea în dezvoltarea armonioasă ce a avut loc în țara noastră în cei douăzeci de ani.

Pavilionul central al expoziției, de formă circulară, are o suprafață de 20 000 m². În acest pavilion, care reprezintă o sinteză a întregii expoziții, sînt grupate produsele industriei metalurgice, ale industriei constructoare de mașini, ale industriei electrotehnice și electronice, ale industriei materialelor de construcții, ale industriei petrolului, chimiei, hîrtiei și celulozei, precum și ale industriei minelor și energiei electrice.

De asemenea, în același pavilion, sînt prezentate și exponatele industriei ușoare, ale industriei alimentare, ale economiei forestiere, precum și ale agriculturii, care prin varietatea sortimentelor și calitatea lor au stîrnit, alături de celelalte exponate, admirația multor specialiști străini care au vizitat această expoziție.

Complexitatea și varietatea exponatelor prezentate reprezintă un tablou cuprinzător asupra progreselor obținute pe tărîm economic, cultural și social de către poporul romîn în cei douăzeci de ani ce au trecut de la eliberarea Romîniei.

Industria chimică prezintă realizările în cadrul pavilionului central. Pe un panou sugestiv așezat în fața standurilor cu produse chimice se indică creșterea producției globale a acestei ramuri industriale: în comparație cu anul 1938, în anul 1963 producția globală a industriei chimice a crescut de 23 de ori. Pe un alt panou se poate citi volumul investițiilor acordate industriei chimice, hîrtiei și celulozei în perioada 1950—1959 — 7,6 miliarde lei —, precum și în perioada 1960—1963 — 11,8 miliarde lei.

Creșterea productivității muncii constituie tema altui panou: în comparație cu anul 1950, în 1963 productivitatea muncii a crescut cu 363%, fapt ce reflectă gradul înalt de mecanizare și automatizare al noilor întreprinderi construite în ultimii ani.

Sortimentul bogat și variat de produse pe care îl produce industria chimică din Romînia în momentul de față este prezentat în următoarele grupe:

Agrochimia

Acordînd dezvoltării intensive a agriculturii prin mijloace moderne importanța cuvenită, industria chimică a pus la dispoziția acestui sector cantități mereu crescînde de îngrășăminte minerale și produse fitofarmaceutice. Astfel producția de îngrășăminte cu fosfor exprimată în elemente nutritive a crescut de la 28 000 t în anul 1955 la 99 750 t în anul 1963, iar cea de îngrășăminte azotoase de la 3 382 t la 84 800 t în aceeași perioadă. Alături de panourile care indică aceste realizări se pot vedea machetele uzinelor de îngrășăminte puse în funcțiune în ultimii ani: Uzina de superfosfat și acid sulfuric-Năvodari, Combinatul de îngrășăminte cu azot-Piatra Neamț, fabrica de azotat de amoniu granulat de la Combinatul chimic-Făgăraș.

Printre exponatele din acest sector se pot vedea:

— îngrășăminte mixte pentru legume, pomi și fructe produse de uzina 9 Mai;

— superfosfat de calciu simplu, granulat și amonizat produs de Uzina de îngrășăminte chimice-Valea Călugărească;

— superfosfat simplu și granulat produs de U.S.A.S.-Năvodari;

— amoniac și produse fabricate din amoniac ale Combinatului chimic-Victoria;

— amoniac, azotat de amoniu granulat și uree produse de C.I.A. Piatra-Neamț;

— azotat de amoniu granulat, nitrocalcar și sulfat de amoniu produse de Combinatul chimic-Făgăraș.

În cadrul standurilor sectorului de agrochimie un loc important îl ocupă produsele fitofarmaceutice. Pe un panou sînt prezentate succesele industriei chimice în ultimii patru ani în fabricația acestor produse: producția de fungicide a crescut în perioada 1959—1963 de 1,5 ori, cea de ierbicide de 4,9 ori, iar cea de insecticide de 5,4 ori. Printre exponatele prezentate de Combinatul chimic-Borzești, Uzinele chimice-Turda și uzina 9 Mai figurează:

— produse fitofarmaceutice: Heclotox, Duplitox, concentrate emulsionabile, Diclordon sodic, Tiradin, Cartofin, Rosan, Antan, Rozitan, Detox, Criptrodin, Aldotox;

— insecticide soluții: Detoxan, Deparatox, Novitox, Hortofor, toate realizate în anii puterii populare.

Industria chimică anorganică

În cadrul acestui stand sînt prezentate principalele produse realizate în instalațiile moderne realizate în cursul ultimilor ani, ca:

— sodă caustică solidă și soluție, acid clorhidric, clorură de var, hipoclorit de sodiu, clorură de calciu, clor lichefiat, clorură de aluminiu produse de Combinatul chimic-Borzești;

— sodă caustică, clorură de calciu, hipoclorit de sodiu, carbid, bicromat de sodiu, acid clorhidric, sulfat de aluminiu, alaun de amoniu produse de Combinatul chimic-Tîrnăveni;

— acid sulfuric, sulfit de sodiu, precum și fluosilicat de sodiu produse de U.S.A.S.-Năvodari;

— produse clorosodice realizate la Uzinele chimice-Turda;
— acid sulfuric, oleum, acid clorsulfonic, bicromat de sodiu, anhidridă cromică, sulfaţi de sodiu, magneziu şi de zinc, precum şi pămînturi decolorante produse de Combinatul chimico-metalurgic-Baia Mare;
— acid sulfuric, fluosilicat de sodiu, hexametafosfat de sodiu, fosfaţi de sodiu, de amoniu, săruri de fosfatare, pirosulfit de sodiu, de potasiu, sulfat de sodiu şi rongalită produse de U.I.C.-Valea Călugărească;
— pigmenţi minerali produşi de Fabrica chimică-Orăştie;
— produse sodice: sodă caustică, sodă calcinată, bicarbonat de sodiu, silicat de sodiu, silicagel produse de Uzinele sodice-Govora şi Uzinele de produse sodice-Ocna Mureş.

Printre exponate se află macheta Uzinei sodice-Govora construită în anul 1960. Capacitatea de producţie a acestei uzine este de 90 000 t sodă calcinată/an, 50 000 t sodă grea/an, 40 000 t hidroxid de sodiu/an şi 5 000 t silicat de sodiu/an. Produsele sodice realizate de industria chimică din ţara noastră sînt bine cunoscute peste hotare. Exportul de sodă calcinată a crescut în perioada 1959—1963 de 6,5 ori, iar cel de sodă caustică de 3,4 ori. În aceeaşi perioadă exportul de carbid a crescut de două ori, iar cel de bicromat de sodiu de 7 ori.

Industria chimică organică

În cadrul acestor standuri sînt expuse într-o gamă variată de culori produsele industriei de lacuri şi vopsele realizate de fabricile Color-Bucureşti, Azur-Timişoara, Policolor-Galaţi şi Transilvania-Oradea, şi anume: vopsele pe bază de ulei, emailuri pe bază de ulei, emailuri pe bază de nitroceluloză, vopsele pe bază de vinacet, emailuri rezistente la şoc, emailuri antiacide pe bază de clor-cauciuc sau copolimeri, chituri, grunduri, diluanţi etc. De asemenea sînt expuse cerneluri pentru scris şi tipografice într-o mare varietate de culori.

Pe un panou aşezat printre exponate sînt indicate în cifre succesele obţinute de industria romînească de lacuri, vopseluri şi cerneluri; numărul de sortimente a atins 700, iar producţia acestora a crescut în perioada 1948—1963 de 68 de ori.

Atenţia vizitatorilor la acest stand este atrasă şi de marea varietate de sortimente de coloranţi organici de sinteză pentru industria textilă şi de pielărie, de produse intermediare şi de produse ajutătoare pentru industria de cauciuc produse de fabricile Colorom-Codlea şi Getica-Bucureşti.

Fabrica «Chimica»-Timişoara expune produse ajutătoare pentru industria textilă, de pielărie, materiale plastice şi hîrtie, precum şi detergenţi pentru uz casnic, iar fabrica Sin-Bucureşti expune acizi graşi sintetici, tananţi sintetici, produse auxiliare pentru industria textilă, cauciuc şi pielărie, acid sebacic pentru plastifianţi, precum şi emulsii hidrofuge pentru industria lemnului. Fabrica Tanantul-Piteşti prezintă tananţi de extracţie, iar fabrica Solventul-Timişoara prezintă butanol, acetonă, esteri, anhidridă ftalică şi alte produse intermediare ale industriei de sinteză organică. Fabrica Sinteza-Oradea prezintă acid benzoic şi derivaţi, acid salicilic şi derivaţi.

Industria petrochimică

Pe un panou situat în apropierea machetei Uzinei de fibre sintetice-Săvineşti se arată că producţia de fire şi fibre sintetice a crescut în perioada 1956—1963 cu 803%. Din actuala producţie de fire şi fibre relon şi fibre melana se pot realiza 4 mil. m² ţesături de mătase, 2,6 mil. buc. tricotaje, 16 mil. perechi ciorapi şi 60 mil. m² stofe. Printre exponate figurează fire textile mono- şi polifil, fire voluminoase, fire tehnice cablate, fire supraelastice, fire tehnice supraetirate, fibre, corzi, precum şi granule din policaprolactamă.

O altă realizare a industriei petrochimice romîneşti o constituie Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice-Oneşti, care expune cauciucul sintetic de tip butadienstirenic Carom 1 500 obţinut prin polimerizare în emulsie, precum şi o gamă variată de sortimente de polistiren, ca: polistiren de uz general granulat în culori şi nuanţe diferite şi polistiren rezistent la şoc, în granule. Printre produsele acestei unităţi moderne figurează şi fenolul şi acetona obţinută de asemenea prin procedee petrochimice.

Uzinele chimice-Rîşnov prezintă un larg sortiment de acetaţi de polivinil obţinuţi din acetilenă produsă din gaz metan şi

folosiți ca adezivi, iar Combinatul chimic-Victoria — adezivi pe bază de uree și formaldehidă și metanol, obținute tot din gaz metan.

Uzina Carbosin-Copșa Mică prezintă un sortiment bogat de negru de fum, bine cunoscut în străinătate (Metanex R, Carbomex). Rășinile polimetacrilice sînt prezentate tot de către uzina Carbosin.

Printre produsele obținute pe cale petrochimică la Combinatul chimic-Borzești plecînd de la acetilena fabricată prin electrocracarea gazului metan, a cărei instalație este prezentată sub forma unei machete, figurează clorura de polivinil emulsie și perclorvinilul.

Uzinele chimice-Turda prezintă de asemenea clorură de polivinil, iar Uzina de detergenți-Ploiești prezintă detergenți pentru uz casnic și uz industrial, precum și metiletilcetonă.

Uzinele Danubiana-București și Victoria-Florești prezintă un larg sortiment de anvelope și camere de aer pentru autoturisme, camioane, tractoare, autobuze și troleibuze, cunoscute și peste hotare. În perioada 1959—1963 producția de anvelope și camere a crescut de trei ori, iar în perioada 1962—1963 exportul acestor articole a crescut de peste patru ori.

Industria de medicamente

Producția de medicamente românești este în întregime o realizare a ultimelor două decenii. În anii dinaintea și din timpul celui de-al doilea război mondial în Romînia majoritatea medicamentelor se importau sub formă condiționată. În prezent în Romînia se produc antibiotice, sulfamide, antipiretice, vitamine, hormoni, tuberculostatice, anestezice, anticoagulante, antihistaminice, diuretice, fermenți și enzime, cardiotonice, spasmolitice, substanțe pentru radiodiagnostic, vasodilatatoare și hipotensive, vasoconstrictoare și hipertensive etc. În cadrul sectorului de medicamente se realizează și o producție de reactivi și substanțe purificate. Din totalul de 1 800 sortimente, industria de medicamente produce 700 sortimente medicamente pentru uz uman, 150 sortimente pentru uz veterinar și zootehnic și 950 sortimente reactivi și substanțe purificate. Exprimată în substanță activă, industria de medicamente produce anual 958 t medicamente de sinteză, 85 t produse opoterapice și de extracție vegetală, 58 t antibiotice și 512 t reactivi și substanțe purificate. Producția de medicamente de sinteză este realizată de Uzina de medicamente-București, fabrica Sintofarm-București și fabrica Terapia-Cluj, cea de produse opoterapice de fabrica Biofarm-București, cea de extracte vegetale de fabrica Galenica-București, iar cea de reactivi de fabrica Reactivul-București. Producția de antibiotice este realizată de Fabrica de antibiotice-Iași, a cărei machetă este expusă. Producția de medicamente condiționate se realizează în fabricile Fiola, Tableta, Galenica, F. A.-Iași, Biofarm și Terapia-Cluj. Nivelul producției de medicamente sub formă condiționată este: 4,15 miliarde tablete și drajeuri, 195 mil. fiole și 22 mil. flacoane soluții de uz intern și extern. Producția de medicamente a crescut în anul 1963 în comparație cu anul 1950 de 18 ori. În prezent medicamentele românești s-au impus prin calitatea lor în 23 de țări.

Pavilionul de materiale plastice

Acest pavilion, construit în întregime din materiale plastice, constituie unul din punctele de atracție ale expoziției. În acest pavilion sînt expuse numeroase bunuri de consum în forme și culori variate și atrăgătoare realizate de fabricile de prelucrare a materialelor plastice, precum și o serie de articole industriale.

Printre exponate figurează obiecte din bachelită, din aminoplast și din celuloid realizate din produsele Combinatului chimic-Făgăraș, mase izolante termice și fonice realizate de Combinatul chimic-Victoria, tuburi și conducte din clorură de polivinil, precum și flacoane și butelii din polietilenă realizate de Fabrica de mase plastice-București și Fabrica de mase plastice-Iași, spume moi și dure din clorură de polivinil realizate de Fabrica de mase plastice-Buzău, precum și piese din materiale termorigide pentru industria constructoare de mașini, industria electrotehnică, industria textilă, armături sanitare, foi și articole din polistiren, diferite ambalaje din materiale plastice termorigide sau termoplastice etc.

Prin modul de prezentare a exponatelor și prin varietatea acestora, acest pavilion reușește să ilustreze în mod sugestiv avîntul pe care l-a luat în Romînia industria materialelor plastice în ultimii ani și posibilitățile nelimitate de utilizare a acestor produse în toate sectoarele economiei și în uzul casnic.

Pavilionul de metale neferoase

Confecționat de asemenea din material plastic, poate ca un simbol al înlocuirii treptate a metalelor neferoase cu materiale plastice, acest pavilion ilustrează succesele industriei metalurgiei neferoase din Romînia în ultimii ani. Printre numeroase exponate sub formă de blocuri și laminate, pe panouri sugestive sînt indicate realizările acestei ramuri. Astfel, producția de metale neferoase, pe ansamblu, a crescut în perioada 1950—1963 cu 540%. Pe principalele metale, dinamica producției în aceeași perioadă a fost de 381% pentru plumb, 525% pentru zinc și 651% pentru cupru.

În cadrul acestui pavilion, în afara metalelor propriu-zise, un loc important îl ocupă aliajele produse de uzina Solex, cum sînt:

— aliajele pentru turnare de zinc, aluminiu, cupru și magneziu folosite la confecționarea unor piese în industria constructoare de mașini, pentru aparate electrotehnice, obiecte de larg consum și armături;

— aliaje de antifricțiune de tip Bahnmetall și Weissmetall;

— alama turnată pentru armături;

— bronzurile cu staniu și bronzurile cu staniu, zinc și staniu, zinc, plumb folosite pentru lagăre și armături.

★

Enumerarea succintă a principalelor produse realizate de către industria chimică din Romînia și prezentate în cadrul expoziției ilustrează rolul multilateral pe care industria chimică îl deține în dezvoltarea armonioasă a economiei naționale și succesele dobîndite de această ramură bazată pe o valorificare complexă a materiilor prime minerale și petrochimice de care țara noastră dispune din plin.

NICOLAE TECLU (1839—1916)

La 23 octombrie s-au împlinit 125 de ani de la nașterea lui Nicolae Teclu, chimist romîn de renume mondial.

Nicolae Teclu s-a născut la Brașov, unde a urmat școala primară și primii ani ai liceului. La Viena, München și Berlin viitorul om de știință termină liceul, Institutul politehnic, arhitectura și facultatea de chimie.

Reîntors în Ardeal, N. Teclu încearcă să aplice în practică cunoștințele chimice dobîndite în școlile superioare din străinătate. Astfel, încearcă să pună bazele unei industrii de hîrtie, dar interesele cercurilor conducătoare din acea vreme stăvilesc entuziasmul tînărului chimist.

În anul 1871, N. Teclu pleacă din nou la Viena, unde devine asistentul fostului său profesor, doctorul Ludwig. În laboratorul profesorului Ludwig, N. Teclu studiază noi metode de analiză a silicaților, acțiunea pentaclorurii de fosfor asupra anhidridei wolframice. Paralel cu aceste studii începe primele lucrări asupra arderii, în general, și asupra flăcării de gaze, în special.

În 1872 N. Teclu preia conferința celei de-a doua catedre de chimie tehnică de la Academia de comerț din Viena. Opt ani mai tîrziu este numit profesor titular al aceleiași academii.

Studiile sale asupra flăcării se concretizează prin construirea becului de gaz Teclu, răspîndit astăzi în toate laboratoarele de pe glob. De asemenea a studiat îndeaproape metodele de prevenire a exploziilor în mine.

În problemele legate de industria hîrtiei, N. Teclu a pus la punct o metodă de determinare a conținutului de fibre lemnoase în hîrtie și a proiectat aparate pentru determinarea rezistenței și grosimii hîrtiei.

N. Teclu a studiat și probleme ale tehnologiei uleiurilor și pigmenților, publicînd în anul 1883 în Analele Academiei Romîne lucrarea: « Despre pigmentele anorganice ».

Numeroase aparate de laborator au fost concepute și executate de N. Teclu. Astfel sînt: aparatul pentru determinarea intensității radiației luminoase, aparatul pentru prepararea bioxidului de carbon solid.

În domeniul criminalisticii, Teclu a rezolvat cu succes probleme legate de citirea semnelor care au fost scrise sau imprimate pe hîrtie și au suferit ulterior carbonizări parțiale, totale sau incinerări.

N. Teclu a publicat nu mai puțin de 52 de lucrări de specialitate. În 1878 a fost ales membru al Academiei Romîne pe care a slujit-o timp de 37 de ani.

N. Teclu a încetat din viață la 26 iulie 1916 în vîrstă de 77 de ani, după ce a închinat 45 de ani din viața sa chimiei.

Proiecte de un nivel tehnic ridicat

Proiectanții de la IPROCHIM au soluționat în ultimul timp la un nivel tehnic ridicat o serie de probleme legate de intrarea în funcțiune a unor importante instalații.

Tehnologia adoptată la Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice-Onești duce la obținerea unor sortimente variate de cauciuc sintetic, cu raport variabil de monomeri, fără ulei și cu adaos diferit de ulei: cauciucuri cu plasticitate diferită, cauciucuri închise, colorate sau incolore, cu proprietăți fizico-mecanice similare cauciucurilor butadienstirenice de pe piața mondială.

La Combinatul chimic-Borzești, în cadrul secției PCV suspensie, s-a proiectat și realizat un depozit cu patru nivele, pe o suprafață desfășurată de 6 000 m^2, pentru o sarcină de 1 500 kg/m^2, complet prefabricate. Volumul prefabricatelor pe grupul industrial Borzești este de circa 100 000 m^3, adică circa 25% din betonul armat în structuri. Volumul prefabricatelor de serie a atins 35% din totalul betonului prefabricat. Pentru prima oară în țară s-au folosit grinzi rulante suspendate în locul podurilor rulante, ceea ce a redus înălțimea construcțiilor.

La fabrica de polistiren s-a realizat o construcție monobloc cu o suprafață construită de circa 10 000 m^2, realizînd o economie de teren de circa 800 m^2 și importante economii de rețele. Tot la această fabrică s-au utilizat ferme din beton precomprimat.

Partea de arhitectură și construcție a uzinei Danubiana, realizare originală a institutului, a fost proiectată în șase luni. S-au folosit pe scară largă: tipizarea elementelor de construcții, prefabricarea elementelor de beton armat, introducerea în construcții a materialelor plastice și metodelor mecanizate de lucru. Proiectul a fost premiat de C.S.C.A.S.

Realizări în industria de detergenți

La Uzina de detergenți din Ploiești se fabrică, pe lîngă detergenți industriali, detergenți sintetici pentru gospodărie — Alba lux și Alba super — după un brevet românesc. Aceste produse conțin, în afară de substanța activă propriu-zisă, adaosuri de condiționare care măresc puterea de spălare.

Specialiștii întreprinderii, în colaborare cu ICECHIM-București, au pus la punct fabricarea detergenților în flux continuu. Dintre avantaje menționăm: utilizarea mai economică a unor instalații și îmbunătățirea continuă a calității produselor. Noile instalații de fabricare a detergenților sînt în curs de montaj. O dată cu intrarea lor în funcțiune capacitatea de producție va crește cu 61%.

Noua instalație de electroliză de la Combinatul chimic-Borzești

La Combinatul chimic-Borzești a intrat în funcțiune o nouă instalație de electroliză cu celule cu catod de mercur. Vechea instalație din cadrul combinatului funcționează pe principiul celulelor cu diafragmă. Procedeul electrolizei cu catod de mercur aduce un element nou în construcția celulelor — excluderea aproape completă a operațiilor de curățare, spălare și întreținere a acestora. Intensitatea curentului cu ajutorul căruia se produce electroliza este de 100 000 A. Pentru transformarea curentului alternativ în curent continuu va fi folosită o instalație de redresoare cu siliciu, caracterizată printr-un înalt grad de automatizare. Tot automat se face și reglarea distanței interpolare din celulele de electroliză. Prin aceasta, se asigură menținerea unei tensiuni constante și deci înlăturarea unui consum nerațional de energie electrică.

Instalația de electroliză cu diafragmă utilizează sarea sub formă de saramură, noua instalație folosește sarea sub formă solidă. Deosebiri există și în ceea ce privește calitatea produselor. Clorul rezultat, elementul de bază produs prin electroliza sării, are proprietăți identice; hidroxidul de sodiu și hidrogenul, însă, produse de

Informații despre exportul de produse chimice

ULEIURI ETERICE

Întreprinderea de plante medicinale-Orăștie pune la dispoziția exportului uleiuri eterice naturale obținute din flora spontană sau cultivată, care crește în țara noastră.

În cursul lunii mai și începutul lunii iunie s-au exportat aproape 600 kg diverse uleiuri eterice românești, între care *oleum juniperi* și *fenicoli*.

NAFTENAȚI METALICI

Naftenații metalici, produse fabricate în țara noastră de Uzina de detergenți-Ploiești, sînt folosiți mai ales în industria de lacuri și vopsele ca sicativi. În cursul lunii mai au fost expediate în R. P. Bulgaria și R. S. Cehoslovacă aproximativ 25 t naftenați de mangan și de plumb, iar spre Republica Populară Chineză la începutul lunii mai aproximativ 20 t naftenat de cupru.

CELULOZĂ DIN STUF

Expedierile de celuloză din stuf fabricată de către Combinatul de celuloză-Brăila au totalizat în luna mai aproape 3 500 t. Din această cantitate o parte, și anume celuloza papetară, s-a expediat în Anglia pe cale maritimă. O altă partidă de celuloză papetară a fost expediată în Austria pe cale feroviară. O cantitate de celuloză din stuf pentru celofibră s-a îndreptat spre Republica Democrată Germană.

GEL DE SILICE

De curînd au fost încheiate noi contracte pentru livrarea a circa 15 t gel de silice microporos în Republica Socialistă Federativă Iugoslavia. Clienții sînt firmele Hempro din Belgrad și Kemikalija din Zagreb.

CLORURĂ DE CALCIU

În ultimul timp au fost încheiate noi contracte pentru livrarea la export a peste 200 t clorură de calciu calcinată, produs pus la dispoziția exportului de către Combinatul chimic-Borzești. Clienții sînt firmele Kemikalija din Zagreb, Chemolimpex din Budapesta și Chemapol din Praga. Pentru anul 1965 se prevede o creștere de peste trei ori a cantităților disponibile de clorură de calciu pentru export.

FLUOSILICAT DE SODIU

În anul 1964 fluosilicatul de sodiu românesc s-a vîndut în cinci țări: Anglia, Italia, R.P.U., Franța și Japonia. Ultimele contracte au fost încheiate cu firmele Mediteranea Solventi și Gamba, ambele din Milano, Italia.

INTERMEDIARI PENTRU PRODUCȚIA DE COLORANȚI

În prezent este în curs de executare contractul pentru livrarea a mai multe sute de tone antracen brut 30—38% în Republica Populară Chineză. Alături de tipul 30—38%, Combinatul siderurgic — Hunedoara a pus de curînd la dispoziția exportului și un tip de antracen îmbogățit, cu o concentrație superioară, 40—45%.

O serie de contracte pentru livrări de intermediari către întreprinderea bulgară Chimimport-Sofia sînt în curs de realizare. Astfel, recent s-au expediat în Bulgaria cîteva zeci de tone de *p*-nitrotoluen și α-naftilamină. Alt intermediar solicitat în numeroase țări este uleiul de anilină.

Un transport de cîteva zeci de tone ulei de anilină românesc a luat recent drumul spre Franța. Clientul, firma S.P.C.I., satisfăcut de această livrare, a comandat o nouă partidă din aceeași marfă.

În Elveția, clientul pentru uleiul de anilină românesc este firma Durand și Huguenin din Basel. Din contractul de mai multe zeci de tone ulei de anilină cu această firmă, jumătate a fost realizat, cealaltă jumătate urmînd a se realiza în cursul trimestrului III.

În India, uleiul de anilină românesc se livrează în prezent firmelor Putoco din Bombay și United Chemical Distributors Ltd. din Calcuta. În cursul lunii mai, aproximativ 75 t ulei de anilină românesc au fost expediate în India.

Între contractele noi pentru livrări de ulei de anilină românesc se pot cita cele încheiate în cursul lunii mai cu firmele Chimimport din Bulgaria și Unione Representanze Estere din Italia.

cele două instalații au unele caracteristici diferite.

Obținerea prin electroliza cu catod de mercur a unei sode caustice pure din punct de vedere chimic permite utilizarea acesteia la fabricarea fibrelor artificiale de tipul vîscozei.

Instalații și aparatură chimică modernă de la expoziția ACHEMA

În cadrul expoziției ACHEMA 1964 (19—27 iunie) de la Frankfurt am Main s-au prezentat peste 7 000 de exponate — utilaje, mașini și instalații — din producția a 1 500 de firme și companii de specialitate.

În cadrul secției de aparatură și procese s-au expus instalații și mașini destinate operațiilor de bază, ca măcinarea, filtrarea, cristalizarea, precum și pompe, compresoare și mașini de ambalat. S-a remarcat modelul unei instalații de sinteză a amoniacului și metanolului cu o capacitate de 135 t amoniac/zi.

O serie de procese și aparate au fost elaborate pentru recuperarea hidrogenului din diferite amestecuri gazoase, remarcîndu-se procedeul într-o singură fază la temperatură joasă, care este simplu și ieftin. El permite obținerea unor cantități apreciabile de hidrogen ieftin, folosit ca materie primă în fabricarea îngrășămintelor, a materialelor plastice, precum și în diverse procese de hidrogenare.

Instalațiile de obținere a azotului de înaltă puritate (sub 1 p.p.m. O_2), avînd capacități de 5 000 Nm^3/h, utilizează sitele moleculare pentru adsorbția urmelor de umiditate și CO_2, eliminînd astfel folosirea alcaliilor.

În domeniul utilajelor industriale s-au expus reactoare de presiune înaltă, căptușite cu argint și tantal, care au avut o comportare satisfăcătoare în cursul sintezei acizilor corosivi, funcționînd un timp îndelungat la o presiune de 300 atm și o temperatură de 350°C.

Au atras atenția dispozitivele de încălzire controlată a vaselor de reacție, coloanelor, pompelor, precum și a conductelor.

Dintre agregatele schimbătoare de căldură s-a remarcat condensatorul cu răcire cu aer, destinat coloanelor de distilare a produșilor organici cu punct de solidificare ridicat. Controlul temperaturii aerului de răcire se efectuează amestecînd aerul rece inițial cu o cantitate din aerul cald la ieșire, procedeu mai economic decît utilizarea aburului sau a încălzirii electrice. S-a prezentat de asemenea o instalație mixtă de răcire cu aer-apă pentru cuptoarele cu vid, avînd o capacitate de răcire de 500 000 kcal/h, temperatura la ieșire fiind de 15°C, precum și un răcitor cu aer pentru compresoarele de oxigen cu o capacitate de 2 000 t/zi. Acest răcitor are o capacitate de răcire de 1 000 000 kcal/h. Cele 210 000 kg/h sînt răcite de la 147 la 29°C. Elementele de răcire din țeava de cupru sînt conectate cu separatoare de apă din oțel inoxidabil.

În domeniul proceselor de măcinare fină s-au expus instalații complexe de măcinare — separare (incluzînd mori cu jet și mori planetare cu bile), care asigură reglarea precisă a spectrului granulometric al produselor finite.

Printre utilajele de filtrare se poate cita filtrul orizontal de extracție destinat filtrării și spălării continue în contracurent a diferitelor produse, cu un consum redus de apă de spălare și recuperarea maximă a substanțelor solubile.

În domeniul proceselor de calcinare, prăjire și uscare se constată dezvoltarea apreciabilă a tehnicii în strat fluidizat, iar în domeniul evaporării s-au prezentat noi modele de evaporatoare peliculare, cu plăci și cu țevi.

În legătură cu recuperarea cantităților mici de sulfură de carbon din volume mari de aer, atrage atenția instalația de recuperare, cu o capacitate de prelucrare de 7 000 Nm^3 aer/min care reduce conținutul de CS_2 de la 1 000 p.p.m. la sub 100 p.p.m. Sulfura de carbon recuperată este foarte pură și revine la un preț de cost mai redus decît din fabricația ca atare.

Deosebit de interesante au fost instalațiile de recuperare a solvenților din aer sau amestecuri gazoase cu ajutorul cărbunelui activ, care funcționează în sistem continuu, sînt controlate automat și necesită o supraveghere minimă.

Dintre coloanele de distilare, adsorbție și extracție se poate menționa coloana pulsatorie, care asigură un contact intim lichid — lichid și care a dat rezultate excelente în procesele de extracție cu solvenți, spălare în contracurent și reacții chimice în fază lichidă.

O serie de exponate au fost consacrate mașinilor moderne de tabletat combinate cu dispozitive de desprăfuire, avînd productivități pînă la 6 000 tablete/min. În secția de pompe, compresoare și supape s-au remarcat pompele speciale pentru lichide corosive, toxice și radioactive, pompele centrifuge pentru transportul nămolurilor și turtelor abrazive în industria chimică, minieră, alimentară etc. cu capacități de pompare între 22 și 16 000 l/min.

Dintre compresoare un interes deosebit prezintă turbocompresoarele pentru compresie, expandare și valorificarea căldurii reziduale. Compresoarele de tip axial sînt construite pentru capacități variind între 25 500 și 340 000 Nm^3/h la raporturi de compresie (pentru aer) de 4,2—4,9: 1.

Supapele sînt construite din materiale moderne, cum ar fi titanul, materialele plastice, grafitul și carbonul; la unele tipuri s-a adaptat o manta de abur și ele sînt recomandate pentru industria fibrelor sintetice și a îngrășămintelor cu azot.

În halele consacrate echipamentelor și dispozitivelor auxiliare, o deosebită importanță s-a acordat instalațiilor de dedurizare a apei și de epurare a apelor reziduale. S-a expus o instalație schimbătoare de ioni cu o capacitate de 1 000 m^3/h, instalații de obținere a apei sterile și de incinerare a nămolurilor în strat fluidizat de nisip.

În secția de tehnologia materialelor exponatele au ilustrat introducerea unor materiale de construcție moderne în tehnica chimică. În acest domeniu trebuie semnalate oțelurile antiacide pentru temperaturi și presiuni de lucru ridicate, piesele combinate din polipropilenă și cauciuc laminat, căptușirea reactoarelor la coloanele de distilare și schimbătoarele de căldură cu titan, zirconiu sau tantal. Progrese însemnate s-au realizat în domeniul materialelor plastice armate cu fibre de sticlă, care servesc pentru construcția rezervoarelor mari (pînă la 22 000 l), a containerelor, a pompelor antiacide, a uscătoarelor, aparaturii incasabile de laborator, a conductelor de gaze, a țevilor, barelor etc. Foarte interesante pentru industria chimică sînt piesele metalice acoperite cu pelicule din material plastic.

S-au mai expus instalații construite din sticlă specială borosilicatică, precum și din ceramică industrială antiacidă.

În cadrul secției de măsură, control și automatizare s-au expus cele mai noi tipuri de regulatoare automate de debit și de presiune, analizoare automate, precum și mașini electronice destinate optimizării proceselor chimice.

În domeniul tehnologiei nucleare, expoziția ACHEMA a demonstrat legătura strînsă între știință și industrie, între cercetare și aplicațiile practice.

Exponatele s-au referit la obținerea și îmbogățirea combustibililor nucleari, utilizarea izotopilor radioactivi în diverse domenii, purificarea materialelor și a produșilor din industria atomică, decontaminarea deșeurilor. Una din halele acestei secții a fost consacrată informării și documentării de specialitate în domeniul aplicațiilor moderne ale energiei atomice.

A III-a Conferință și Expoziție internațională asupra finisării industriale

Între 25 și 30 mai 1964 a avut loc la Londra a III-a Conferință și Expoziție internațională asupra finisării industriale, organizate de Institutul britanic pentru finisarea metalelor. Atît în cadrul expoziției, cît și în cadrul conferinței s-au prezentat cele mai recente procedee privind aplicarea prin electroforeză a lacurilor, precum și procedee moderne de aplicare a lacurilor cu pistolul, cu ruloul și metode de acoperire plastice. S-au prezentat, de asemenea, ultimele progrese obținute în domeniul galvanoplastiei și polisării.

A VII-lea Congres internațional despre prepararea minereurilor

Congresul internațional despre prepararea minereurilor, manifestație tehnică care se ține din doi în doi ani, s-a desfășurat anul acesta, între 20 și 24 septembrie, la New York, cu o participare de circa 2 000 ingineri și tehnicieni. El este organizat sub auspiciile American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers (Institutul american de ingineri minieri, metalurgiști și petroliști), cu concursul diverselor industrii americane.

Programul congresului a cuprins o serie de conferințe, dintre care cele mai importante sînt cele referitoare la descoperirile recent obținute la separarea magnetică la intensitate înaltă și un simpozion asupra fărîmării autogene a mineralelor. De asemenea, s-au ținut reuniuni asupra: cineticii flotării, chimismului flotației și a proceselor ei chimice, automatizării și reglării proceselor etc.

Informații economice

Manopera și industria chimică

În tabela de mai jos se indică manopera directă în om-ore/tonă de produs finit pe baza datelor publicate în literatura de specialitate în ultimul deceniu. Valorile numerice indicate sînt valori medii și nu valori minime realizate la instalațiile recent construite, cu un înalt grad de automatizare.

Acid cianhidric din metan, 1,7 om-ore/t
Acid sulfuric, 0,63 om-ore/t
Acid clorhidric din sare și acid sulfuric, 5,2 om-ore/t
Acid clorhidric sintetic, 3,2 om-ore/t
Acid fosforic prin cuptor electric, 0,8 om-ore/t
Acid azotic, 1,0 om-ore/t
Acid acetic din ape pirolignoase, 7 om-ore/t
Acid acetic din carbid — acetilenă, 28 om-ore/t
Acetat de celuloză, 80 om-ore/t
Aluminiu, 16 om-ore/t
Alumină prin procedeul Bayer, 3,7 om-ore/t
Alcool etilic din melasă, 3,1 om-ore/t
Acid fosforic procedeul Dorr, 1,75 om-ore/t
Acid fosforic furnal, 3 om-ore/t
Bicromat de sodiu, 15 om-ore/t
Bioxid de sulf lichid, 10 om-ore/t
Carbonat de sodiu, 3,5 om-ore/t
Carbid, 3 om-ore/t
Celuloză, 2,5 om-ore/t
Clorat de sodiu, 8 om-ore/t
Cumarină, 80 om-ore/t
Clor prin electroliză cu diafragmă, 3,7 om-ore/t
Clor prin electroliză cu catod de mercur, 4,8 om-ore/t
Cianamidă, 5,5 om-ore/t
Clorură de potasiu din silvinit, 4,5 om-ore/t
Dinamită, 4,5 om-ore/t
Ciment portland, 2,1 om-ore/t
2,4 D, 21 om-ore/t
Etilenglicol, 9 om-ore/t
Glicerină din săpun, 4 om-ore/t
Hidroxid de magneziu din apă de mare și dolomit, 0,66 om-ore/t
Hidroxid de sodiu prin caustificare, 0,9 om-ore/t
Fosfat de amoniu, 0,7 om-ore/t
Fenol prin sulfonare, 6,5 om-ore/t
Lactoză, 24 om-ore/t
Magneziu prin electroliză, 27 om-ore/t
Nitrocelulozâ, 60 om-ore/t
Oxigen 95% în instalații mari, 0,2 om-ore/t
Oxid de zinc, 5 om-ore/t
Pulberi de presare fenolformaldehidice, 20 om-ore/t
Silicat de sodiu, 40°Be, 2,7 om-ore/t
Sodiu, 13 om-ore/t
Sulfat de aluniniu, 1,5 om-ore/t
Superfosfat, 0,6 om-ore/t
Uree, 1,6 om-ore/t.

R. S. F. Iugoslavia

Uzina de îngrășăminte fosfatice din Prahovo-R.S.F. Iugoslavia, recent construită, se numără printre cele mai mari unități din lume pentru producția superfosfatului. Această uzină care are o producție zilnică de 1 800 t superfosfat folosește ca materie primă acidul sulfuric obținut la uzina de cupru din Bor, într-o instalație cu turnuri intensive, cu o capacitate de producție de 1 000 t/zi. Cealaltă materie primă, fosfatul, este măcinat în șase mori tip Moritz, avînd fiecare o capacitate de producție de 12 t/h. Fabricația superfosfatului are loc în patru camere continue, sistem Moritz, avînd o capacitate de producție de 25 t/h fiecare.

Superfosfatul obținut este granulat într-o instalație standard. Acidul fluosilicic provenit din spălarea gazelor este valorificat prin transformare în criolit. Tehnologia și o parte din utilaje au fost livrate de firme franceze.

La Kosovska-Mitrovica în apropierea uzinelor de plumb și zinc de la Trepca s-a construit o a doua uzină de superfosfat cu o capacitate de producție zilnică de 800 t, folosind același procedeu.

Ca sursă de acid sulfuric se folosește bioxidul de sulf provenit din prăjirea pirotinei rezultat ca subprodus al flotației.

★

La Pancevo în apropierea Belgradului se va construi o rafinărie modernă cu o capacitate de prelucrare de 1 200 000 t/an care va folosi ca materie primă țițeiul iugoslav. În profilul acestei rafinării figurează produsele petroliere de uz curent, ca propan, butan, benzine, motorină, păcură, solvenți speciali etc.

Proiectul prevede o extindere ulterioară pentru fabricarea de uleiuri, precum și pentru instalații petrochimice. Valoarea investițiilor este apreciată la 25 mil. dolari. Proiectul, tehnologia și o parte din instalații sînt livrate de o firmă franceză.

★

Producția de sodă calcinată și sodă caustică a R.S.F. Iugoslavia este asigurată de fabrica de sodă de la Lukavac care a fost reconstruită în anul 1955, mărindu-i-se cu acest prilej și capacitatea de producție. Producția de sodă calcinată a crescut la aproximativ 100 000 t/an, iar cea de sodă caustică la circa 55 000 t/an.

Exportul anual de sodă calcinată este de ordinul a 25 000 t, iar cel de sodă caustică este de ordinul a 28 000 t. În perspectivă nu se întrevede o creștere a exportului de produse sodice datorită cerințelor crescînde ale consumului intern ca urmare a dezvoltării industriei chimice.

Producția de carbid care se bucură de o veche tradiție în Iugoslavia este asigurată de fabrica Tovarna Luiska — Ruse și de fabrica Iugocrom din Jegunovac. Producția acestora este de ordinul a 82 000 t/an, din care exportul atinge 30 000 t/an. Producția de îngrășăminte chimice a Iugoslaviei crește an de an. De la 62 628 t în anul 1952, producția de îngrășăminte a crescut la 634 354 t în anul 1963, adică practic de peste zece ori.

Producția de materiale plastice este asigurată de uzina Jugovinil care produce polimeri vinilici sub diferite forme. Fabrica Cromos din Zagreb produce rășini bachelitice.

Una din ramurile noi ale industriei chimice iugoslave o constituie industria articolelor foto și cinematografice realizate de către uzina Fotochemika din Zagreb. Printre numeroasele sortimente ale acestei uzine figurează hîrtia fotografică și filme cinematografice.

★

La mijlocul anului 1961, la Zagreb (R.F.S. Iugoslavia) a început construcția unui modern combinat chimic organic care a intrat în funcțiune în cursul acestui an. În profilul acestui combinat figurează o producție de 65 000 t materiale plastice și alte produse chimice organice de bază, în valoare totală de 18 miliarde dinari anual.

Investițiile necesare acestui combinat în valoare de 43 miliarde dinari au fost asigurate parțial sub forma de livrări pe credit acordate de guvernul S.U.A. (23 mil. dolari) și de cîteva firme engleze (6,5 mil. dolari). Lucrările de construcții și montaj au fost realizate de întreprinderi iugoslave. Profilul acestui combinat este în continuă dezvoltare. Astfel în 1965 producția globală va atinge 25 miliarde dinari, iar pînă în 1970 se prevede o dublare a acestei producții.

★

În perioada 1964—1970 industria chimică iugoslavă va cunoaște un indice de creștere a producției mediu anual de circa 20%.

★

În regiunea Pristina — R.S.F. Iugoslavia s-a descoperit un important zăcămînt de minereuri de nichel ale cărui rezerve sînt estimate la 3,5 mil t. Conținutul de nichel al minereurilor este de 1,5%.

R. P. Ungară

O nouă secție pentru fabricarea litoponului, cu o capacitate de producție de 2 000 t/an, a fost pusă în funcțiune în acest an în R. P. Ungară. Instalația de măcinare necesară acestei secții a fost livrată de U.R.S.S., iar cuptoarele de uscare au fost livrate de către firme britanice.

India

În ultimul timp producţia de ulei de lemongras a crescut simţitor în India ca urmare a folosirii tot mai mari a acestuia la sinteza vitaminei A şi a iononei. Numai pentru sinteza vitaminei A şi a iononei industria chimică indiană consumă anual 250 t ulei de lemongras, în timp ce în anul 1958 nu consuma decît 50 t. Uleiul de lemongras indian conţine între 70 şi 80% citral.

Producţia de ulei de lemongras din India reprezintă circa 80—85% din necesităţile mondiale.

În anul 1963 India a exportat 1 154 t ulei de lemongras în valoare de 25 mil. rupi. Printre principalii cumpărători de ulei de lemongras din India se află: Anglia, U.R.S.S., Japonia, R.F.G., Belgia şi Olanda.

R.S. Cehoslovacă

O importantă uzină petrochimică va fi pusă în funcţiune la Valasske — Mazici. În prima etapă uzina va produce benzen, toluen, xilen, etilbenzen şi stiren. De asemenea, în colaborare cu R.D.G. se va construi o instalaţie de naftalină.

R.P. Chineză

La Şanhai a intrat în funcţiune o uzină de sulfat de amoniu, cu utilajul fabricat în întregime în R. P. Chineză. Capacitatea uzinei este de 25 000 t amoniac sintetic/an, ceea ce corespunde unei producţii de 100 000 t sulfat de amoniu/an.

Noua uzină de sulfat de amoniu este prima din seria de 10 uzine de îngrăşăminte chimice în curs de construcţie în R.P. Chineză. Se prevede construirea unor uzine producătoare de uree şi îngrăşăminte fosforice.

R.P. Polonă

În anul 1963 producţia de acid sulfuric a depăşit 900 000 t. Pentru anul 1964 se prevede o producţie de acid sulfuric de 1 000 000 t. Creşterea producţiei de acid sulfuric se datoreşte intrării în funcţiune a noii fabrici de la Tarnobrzeg, care are o capacitate de 100 000 t/an. Totodată se află în construcţie o nouă fabrică de acid sulfuric cu o capacitate de 200 000 t/an.

R.D. Germană

Republica Democrată Germană ocupă în producţia mondială de produse chimice pe cap de locuitor al doilea loc, după S.U.A. În ceea ce priveşte materialele plastice, R.D.G. ocupă primul loc în lume, iar în ceea ce priveşte fibrele artificiale, carbura de calciu, soda caustică şi soda calcinată, ocupă primul loc în Europa, în ceea ce priveşte producţia pe cap de locuitor. În industria chimică din R.D.G. lucrează 280 000 muncitori. În comparaţie cu anul 1952 producţia industriei chimice a crescut de 3,5 ori. în timp ce numărul de salariaţi a rămas acelaşi, fapt care dovedeşte o creştere corespunzătoare a productivităţii muncii.

PROTECŢIA muncii

Un nou dispozitiv pentru prevenirea exploziilor provocate de pulberile de răşini fenolice

La măcinarea răşinilor fenolice pulberile care se degajă constituie un pericol de explozie în contact cu oxigenul din aer, cu toate măsurile uzuale de prevenire a acestora, cum sînt: punerea la pămînt a utilajelor pentru eliminarea electricităţii statice, întreţinerea atentă a utilajelor, respectarea strictă a procesului tehnologic etc. Recent a fost elaborat un nou dispozitiv de siguranţă care să poată opri explozia imediat ce aceasta a fost iniţiată şi înainte ca presiunea dezvoltată să devină periculoasă. Acest dispozitiv automat de oprire a exploziilor în fază incipientă se bazează pe faptul că din experienţele efectuate s-a constatat că o explozie nu este instantanee în sensul strict al cuvîntului ei; înainte ca presiunea dezvoltată să devină distrugătoare se scurge un interval de timp de ordinul fracţiunilor de secundă. În cazul prafului de bachelită s-a stabilit experimental că intervalul de timp care trece între autoaprinderea prafului în amestec cu aerul şi creşterea presiunii cu 0,2 at este de circa 50 milisecunde. Deci, dacă un detector al sistemului de oprire a exploziei va detecta o creştere de presiune de 0,03 at, iar oprirea exploziei se poate realiza în 10 milisecunde, nu se va ajunge nici măcar la creşterea presiunii cu 0,2 at, explozia efectivă fiind astfel îndepărtată.

Sistemul de prevenire a exploziilor menţionat dispune de detectoare de presiune care reacţionează la cea mai mică creştere de presiune în zona care trebuie protejată. Aceste detectoare trimit printr-un sistem centralizat un impuls electric la aparatul propriu-zis de oprire a exploziei, spărgînd într-un timp extrem de scurt o membrană de explozie care permite răspîndirea agentului de stingere, care este clor-brom-metanul sub o presiune de azot de 20 at.

Pentru a se evita inundarea instalaţiei sau a zonei de lucru cu agentul de stingere din alte cauze decît explozia propriu-zisă, cum ar fi de exemplu vibraţiile sau alte cauze, detectoarele sînt montate cîte două în serie astfel încît declanşarea se produce numai cînd ambele detectoare sînt acţionate.

Rezervorul de clor-brom-metan este astfel montat încît descărcarea în locul cu pericol maxim să poată avea loc în cîteva milisecunde.

Acest dispozitiv de oprire a exploziilor incipiente se aplică în industria materialelor plastice, în locurile unde se manipulează pulbere de sulf sau alte pulberi care în contact cu aerul pot provoca explozii.

Un nou tip de mănuşi de protecţie

Pentru locurile de muncă în care se manipulează solvenţi organici, lacuri, adezivi şi răşini sintetice, la care mănuşile de cauciuc sînt nerezistente şi, în acelaşi timp, incomode la purtat s-a propus acoperirea mîinilor cu o pastă care constituie o peliculă de protecţie ce se îndepărtează la terminarea lucrului prin spălare cu apă şi săpun.

Pentru prepararea acestei paste se folosesc 300 g cazeină, 10 ml soluţie de amoniac 25%, 30 g glicerină, 850 g alcool etilic 96° şi 850 g apă. Cazeina se înmoaie în cantitatea de apă prescrisă la 35—40°C, şi se lasă în repaus timp de 24 ore. Apoi pe baia de apă, la circa 60°C, sub amestecare, se adaugă amoiacul pentru dizolvarea completă a cazeinei. În această soluţie se adaugă glicerina şi alcoolul, şi după o bună omogenizare se filtrează amestecul prin tifon. Din pasta astfel obţinută sînt suficiente 4—5g pentru a acoperi ambele mîini.

Pentru protecţia mîinilor la acţiunea acizilor, alcaliilor şi la acţiunea îndelungată a apei s-a propus o pastă care se prepară după cum urmează: se topesc 120 g stearină împreună cu 850 g ulei de parafină la temperatura de 70°C. În topitură se introduce 30 g oxid de zinc. După o bună omogeneizare se lasă să se răcească la temperatura camerei. Pasta se aplică în strat subţire pe mîini înainte de începerea lucrului şi se spală cu apă şi săpun la terminarea lucrului.

Unele măsuri de protecţie în manipularea mercurului şi a compuşilor acestuia

Extinderea utilizării mercurului atît sub formă elementară, ca, de exemplu, la electroliza soluţiilor de clorură de sodiu, cît şi sub formă de compuşi organici în industria antidăunătorilor impune luarea unor măsuri adecvate pentru prevenirea intoxicaţiilor cronice sau acute.

Una dintre căile principale de intoxicare cu mercur o constituie pătrunderea vaporilor de mercur prin căile respiratorii. Pericolul pe care îl prezintă vaporii de mercur este amplificat şi de faptul că aceştia nu au nici culoare şi nici miros. Toxicitatea vaporilor de mercur este atît de mare, încît chiar şi o cantitate mică, de exemplu, cea care se scurge din rezervorul unui termometru spart, poate să provoace după evaporare apariţia unor simptome de intoxicare la persoanele aflate în încăperea respectivă. Prin plămîni se absorb circa 25% din cantitatea de mercur care se află în aer sub formă de vapori. Absorbirea zilnică a unei cantităţi

de 5 γ este suficientă pentru a determina după cîteva săptămîni o intoxicaţie cronică cu mercur.

Intensitatea simptomelor de intoxicare depinde de viteza de pătrundere a mercurului în organism, de sensibilitatea organismului respectiv, de starea organismului din punctul de vedere al nutriţiei, precum şi de starea organismului respectiv.

Din experimentările efectuate se consideră că o concentraţie a vaporilor de mercur în încăperile de lucru de pînă la 0,00001 mg/l nu este periculoasă, întrucît s-a constatat că munca efectuată timp de 7—8 ore într-o încăpere în care există această concentraţie a vaporilor de mercur nu duce în general la apariţia simptomelor de intoxicaţie. Cu toate acestea, s-a constatat că în unele cazuri intoxicarea este posibilă chiar şi atunci cînd concentraţia vaporilor de mercur este mai mică decît norma admisibilă. Cazurile de intoxicaţie cu mercur în aceste condiţii reprezintă circa 10%, însă simptomele de intoxicaţie sînt minime.

Compuşii organici ai mercurului sînt mai toxici decît mercurul metalic şi decît compuşii anorganici ai acestuia. La intoxicaţiile provocate de aceşti compuşi predomină simptomele provenite de la sistemul nervos central şi periferic.

În vederea evitării intoxicaţiilor în întreprinderile în care se utilizează mercur şi compuşii acestuia, este necesară examinarea medicală a celor ce lucrează cu aceste produse. Examenul medical trebuie să acorde o atenţie deosebită stării cavităţii bucale, regiunii faringelui şi danturii. Persoanele cu carii dentare, precum şi cele cu hipertiroidie nu trebuie angajate la efectuarea lucrărilor cu mercur. În aceeaşi situaţie se află cei cu insuficienţe hepatice sau tulburări renale.

În afara măsurilor generale privind asigurarea etanşeităţii instalaţiilor şi a respectării stricte a prescripţiilor de lucru, pentru prevenirea intoxicaţiilor cu mercur sînt necesare şi măsuri de igienă individuală a muncitorilor, precum şi de igienă a încăperilor de lucru. Fiecare lucrător trebuie să-şi îngrijească şi să-şi controleze starea dinţilor. Gura trebuie clătită de cîteva ori pe zi cu o soluţie de clorură de potasiu 2%. În încăperile de lucru muncitorii nu trebuie să mănînce sau să fumeze. Înaintea luării meselor, pentru care trebuie amenajate încăperi speciale, sînt necesare spălarea mîinilor cu peria şi cu săpun precum şi clătirea gurii cu soluţia indicată. În timpul lucrului se foloseşte echipament de protecţie care trebuie scos la terminarea lucrului. Încăperile în care se lucrează cu mercur sau derivaţi ai acestuia trebuie să aibă pereţii, pardoseala şi tavanul cît mai puţin poroşi posibil. Colţurile încăperilor trebuie să fie rotunjite pentru a se putea îndepărta cu mai multă uşurinţă pulberile depuse.

Mesele de lucru la care se lucrează cu mercur trebuie să aibă faţa metalică confecţionată dintr-un metal sau aliaj care nu amalgamează cu mercurul, întrucît lemnul şi materialele ceramice permit infiltrarea acestuia prin pori, respectiv prin resturi care devin în timp o sursă de vapori de mercur capabilă să genereze intoxicaţii cronice.

Sistemul de ventilaţie mecanică trebuie să aibă o funcţionare sigură şi eficientă pentru înlăturarea vaporilor şi a pulberilor chiar din locul de producere. Mecanizarea proceselor tehnologice trebuie să fie astfel concepută încît manipularea acestor substanţe să nu fie făcută sub nici o formă manual.

invenţii

Brevet R. P. R. 42335/1963: **Procedeu pentru obţinerea oxidului de plumb litargă de puritate avansată.** O. Creangă

Stabilizatorii de plumb (stearat de plumb, sulfat tribazic de plumb) utilizaţi la fabricarea materialelor plastice erau necorespunzători din punct de vedere calitativ, în special pentru cabluri, deoarece plumbul liber încorporat în masa de PVC influenţa asupra proprietăţii electroizolante.

În vederea remedierii acestor deficienţe s-a stabilit un procedeu care permite eliminarea plumbului liber şi a celorlalte impurităţi din litargă, şi anume compuşii tehnici care conţin oxid de plumb (PbO) solubilizează într-o soluţie de sodă caustică de concentraţie 20%—50% la cald, cu sau fără presiune, iar din soluţia limpede se precipită litarga, prin răcirea acesteia mai lent sau mai accelerat, după cum se urmăreşte obţinerea de cristale grosiere sau pulbere amorfă.

În procesul de fabricare a stabilizatorilor pe bază de plumb s-au încercat diferite procedee pentru purificarea litargei, şi anume prin cernerea pe sită, spălarea cu apă şi apoi decantarea plumbului liber la fundul vaselor de reacţie etc., fără rezultate bune. S-a încercat şi prin dizolvare cu acid azotic, însă în acest caz ionul NO_3 nu poate fi spălat. Prin dizolvare cu acid acetic, s-au obţinut rezultate bune, deoarece acidul acetic dizolvă numai PbO şi lasă neatacat plumbul liber care este înlăturat prin filtrare, şi ionul acetat este înlăturat uşor prin spălare.

Procedeul arătat în brevet, care reprezintă o nouă fază în tehnologia de obţinere a stabilizatorilor pe bază de plumb, prezintă avantaje faţă de cel cu acid acetic, deoarece este cu mult mai economic, prin utilizarea hidroxidului de sodiu în locul acidului acetic şi pe lîngă aceasta şi prin faptul că soda caustică care dizolvă litarga se recuperează practic integral, pe cînd acidul acetic consumat la dizolvarea litargei nu se mai recuperează.

Stabilizatorii de plumb obţinuţi după noua tehnologie nu mai conţin plumb liber şi alte impurităţi mecanice, permiţînd fabricarea sulfatului tribazic de plumb, stabilizator utilizat la fabricarea PVC pentru cablaj, de bună calitate.

Procedeul este cu mult mai simplu decît cel cu acetat, necesită utilaje mai ieftine şi manoperă mai puţină, dînd posibilitatea de a se obţine stabilizatori de bună calitate şi de asemenea produse finite din PVC de bună calitate.

Brevet R.P.R. 45697/1962: **Procedeu de obţinere a răşinilor epoxi din piperilenă.** Th. Andrei şi Vl. Mociarov.

Răşinile epoxi de tip poliolefinic sînt substanţe lichide cu vîscozităţi la 25°C de 500—1 800 Poises, d_4^{25}=0,985—1,014, oxigen epoxi = 6,9—11%, echivalent epoxi = 145—232. Aceste răşini au găsit întrebuinţări în toate domeniile în care sînt utilizate răşinile epoxi clasice, obţinute din epiclorhidrină, producţia lor fiind în continuă creştere. Ele sînt întrebuinţate la fabricarea lacurilor anticorosive, a diferitelor obiecte prin turnare sau laminare, la fabricarea stratificatelor cu suport de fibre de sticlă, ca adeziv etc.

Procedeele cunoscute prevăd folosirea ca materie primă, în general, a polibutadienei lichide şi uneori a copolimerilor de butadienă cu stiren, cu acrilonitril sau a copolimerilor acrilonitril-izoprenstiren.

Invenţia de faţă se referă la un procedeu care foloseşte ca materie primă pentru obţinerea răşinilor epoxi un copolimer butadienă — piperilenă, aceasta din urmă fiind un produs practic fără întrebuinţare.

Raportul copolimerului este de 50% butadienă şi 50% piperilenă. Epoxidarea are loc la 60—65°C, folosind un cationit de tip polistiren — divinilbenzensulfonat drept catalizator pentru formarea « in situ » a acidului peracetic din acid acetic glacial, H_2O_2 45—50%, iar drept solvent toluenul. Momentul final al reacţiei se stabileşte prin determinarea conţinutului în H_2O_2.

Epoxidul are un conţinut de cel puţin 5% oxigen epoxi şi o cifră de iod de circa 250. El poate fi utilizat ca masă de turnare la prepararea lacurilor etc. împreună cu agenţii de întărire obişnuiţi (anhidride ale acizilor organici bibazici, poliamine, peroxizi etc.).

documentare

PROCESE ŞI APARATE

O metodă grafică pentru determinarea refluxului minim la distilarea fracţionată a amestecurilor ternare ideale. Se descrie o diagramă cu ajutorul căreia se poate stabili mărimea raporturilor de reflux minim şi de refierbere, care sînt necesare pentru separarea unei substanţe ternare, prin distilare fracţionată, într-un distilat şi un reziduu determinaţi. Se presupune în prealabil că componentele sistemului respectă legea lui Raoult şi au volatilităţi relativ constante.

Butcher, K. L. **Brit. Chem. Engng. 9, nr. 4, apr. 1964, p. 220—228.**

Studii asupra folosirii spălătorului cu spumă pentru reţinerea prafurilor de «supertomaşină», apatită şi cărbune. Reţinerea pulberilor şi a suspensiilor fine din gazele industriale cu ajutorul spălătoarelor cu spumă constituie un nou procedeu de desprăfuire cu eficacitate ridicată. În spălătoare cu spumă se poate realiza o mare suprafaţă de contact între faza fluidă şi gazoasă în stratul mobil de spumă. Se dau rezultatele experimentărilor efectuate într-o instalaţie-pilot utilată cu un spălător cu spumă, cu o capacitate de 600 Nm^3/h gaze industriale. În utilajul studiat s-au desprăfuit: supertomaşina, apatita de Kola, apatita de R. D. Vietnam, cărbunii, obţinîndu-se randamente de desprăfuire de 99,5%. Din datele obţinute în instalaţia-pilot rezultă că spălătorul cu spumă poate fi transpus la scară industrială.

Krakowski, J., Matejski, R. şi Exner, S. **Przemysl. Chem. 43, nr. 5, mai 1964, p. 279—281.**

Transportul şi depozitarea raţionale ca sarcină pentru ingineri.
Schmitz, H. **Prakt. Chemie, 15, nr. 15, mai 1964, p. 190—196.**

Procesul de fierbere a soluţiilor care conţin substanţe macromoleculare.
Gleim, V. G. şi Lavrova, E. M. **J. prikli. himii 37, nr. 4, apr. 1964, p. 896—898.**

CHIMIE FIZICĂ

Contribuţii la studiul hidrotropiei. În continuarea cercetărilor anterioare asupra solubilităţii diferitelor substanţe într-o soluţie de benzoat de sodiu 10% şi variaţiei solubilităţii fenolului în funcţie de concentraţia în benzoat de sodiu, autorii au studiat în lucrarea de faţă unele proprietăţi ale soluţiilor hidrotropice: domixtiunea soluţiilor de fenol în benzoat de sodiu prin adiţie de apă şi proprietăţile superficiale ale soluţiilor de benzoat de sodiu.

În continuare au făcut un studiu comparativ, în aceleaşi condiţii, asupra solubilităţii acelorași substanţe în soluţie de benzoat de sodiu şi în soluţii de agenţi tensioactivi clasici, care au proprietăţi superficiale mai pregnante decît cele ale benzoatului de sodiu şi o putere solubilizantă hidrotropică cunoscută.

În final propun o interpretare a hidrotropiei şi prezintă o corelaţie între solubilitatea hidrotropică şi punctul de topire al solutului.

Noisillier, G., Pierre, J. L. şi Arnaud, P. **Chim. et Ind., 91, nr. 3, mart. 1964, p. 263—268.**

Teoria dispersiei cristaline dielectrice în polimeri înalţi. Dispersia dielectrică observată la temperatură înaltă în polimeri cu cristalinitate ridicată (polipropilenă, polietilenă oxidată) este atribuită polarizării de dipol datorită mişcărilor torsionale şi longitudinale ale catenelor în cristalite. Se elaborează fundamentarea teoretică a fenomenului, calculîndu-se constanta dielectrică complexă pe baza rezolvării ecuaţiei Bolzmann pentru mişcarea catenelor. Din constanta dielectrică complexă se derivă mărimea absorbţiei, alura curbei de absorbţie şi dependenţa de temperatură. Se obţine o concordanţă bună între rezultatele teoretice şi datele experimentale.

Yamafuji, K. **Kolloid Z., 195, nr. 2, apr. 1964, p. 102—110.**

Studiul adsorbţiei ionilor de semn contrar în cazul coagulării solurilor liofobe cu electroliţi. Prin metode radiometrice s-a studiat adsorbţia cationilor Rb^+, Ag^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} şi La^{3+} în cazul coagulării solurilor încărcate negativ de As_2S_3, Sb_2S_3 şi AgJ, atît în condiţiile de concentraţie critică a sărurilor adăugate cît şi în cazul unui exces de electroliţi coagulanţi.

În unele cazuri (soluri de sulfuri de arsen şi de antimoniu) ionii coagulanţi sînt destul de puternic adsorbiţi de precipitatele formate, în timp ce în alte cazuri (soluri de iodură de argint şi de sulfură de mercur), adsorbţia ionilor de semn contrar este redusă. Aceste diferenţe ale gradului de adsorbţie se pot explica prin particularităţile electrochimice ale straturilor duble de pe solurile respective. Creşterea de 2—10 ori a conţinutului de electrolit în sistemele coloide faţă de concentraţia critică duce la o creştere sensibilă (pînă la 70%) a adsorbţiei ionilor coagulaţi.

Baran, A. A., Glazman, I. M. şi Strajesko. D. N. **Kolloidn J. 26, nr. 3, mai—iun. 1964, p. 278—283.**

Conductibilitatea electrică şi densitatea topiturilor în sistemele linare cu azotat de sodiu. S-au studiat conductibilitatea electrică şi densitatea următoarelor sisteme linare: $NaNO_3$—$RbNO_3$, $NaNO_3$ — $CsNO_3$, $NaNO_3$ — $AgNO_3$ şi s-au comparat datele experimentale asupra conductibilităţii electrice cu cele calculate conform legii aditivităţii. În sistemul $NaNO_3$ — $AgNO_3$ valorile obţinute ale conductibilităţilor electrice sînt apropiate de cele calculate, în celelalte două sisteme se obţin diminuate.

Pe baza diagramelor trasate s-a putut trage concluzia că în topituri linare de azotaţi are loc o interacţiune între săruri, care depinde de natura cationilor respectivi.

Poporskaia, N. P., Proţenko, P. I. şi Eliseeva, A. F. **J. neorg. himii, 9, nr. 5, mai 1964, p. 1 211—1 213.**

Cu privire la teoria evaporării lichidelor din capilare. S-au efectuat calcule asupra vitezei de evaporare a lichidelor din capilare, luînd în consideraţie transportul lichidului prin difuziunea vaporilor şi prin curgere în film. Viteza de evaporare în capilare se exprimă aditiv prin curenţi de difuzie şi prin transport în film; această aditivitate este însă numai formală, deoarece are loc o interacţiune între cele două efecte. Rolul transportului prin film creşte o dată cu scăderea dimensiunilor capilarelor şi cu creşterea umidităţii relative a aerului şi a mediului în care are loc evaporarea.

Dereaghin, B. V., Nerpin, S. V. şi Ciuraev, N. V. **Kolloidn. J. 26, nr. 3, mai —iun. 1964, p. 301—307.**

Termochimia moleculelor şi radicalilor conţinînd sulf. III. Proprietăţile termodinamice ale compuşilor organici cu sulf şi termodinamica unora din reacţiile lor.
Mackle, H. şi O'Hare, P. A. G. **Tetrahedron, 20, nr. 3, mart. 1964, p. 611—622.**

Studiul adsorbţiei prin metoda polarografiei oscilografice şi a polarografiei în curent alternativ.
Jahring, H. **Chemické Zvesti, 18, nr. 5—6, mai—iun. 1964, p. 313—323.**

Studierea cu ajutorul polarografiei oscilante a cineticii oxidării ciclohexanolului şi a ciclohexanonei cu apă oxigenată.

Treindl, L. şi Palackova, E. Chemické Zvesti, 18, nr. 5—6, mai—iun. 1964, p. 385—390.

Semiconductibilitatea ftalocianinelor.

Hoffman, Ch. J. Quarterly Rev., 18, nr. 2, 1964, p. 113—121.

CINETICĂ ŞI CATALIZĂ

Cinetica reacţiei dintre formaldehidă şi amoniac. Formaldehida reacţionează cu amoniacul pentru a forma, cu randamente bune, hexametilentetramina. S-a studiat cinetica acestei reacţii, în soluţii apoase, diluate, la 20°C şi un domeniu de *p*H de 9,3—11,9. S-a stabilit că reacţia este de ordinul întîi în raport cu amoniacul şi de ordinul doi în raport cu formaldehida. Viteza de reacţie creşte o dată cu creşterea *p*H-ului, ajungînd la un maxim de *p*H 9—10, după care descreşte. Aceste rezultate pot fi explicate printr-un mecanism ce include un atac, determinat de viteză, al metilolaminei asupra formaldehidei libere, cu formare de dimetilolamină, urmat de formarea hexaminei, prin intermediul ciclotrimetilentriaminei şi 1,5-endometilen, 1,3,5,7-tetrazaciclooctanului.

Agata, Y. şi Kawasaki, A. Bull. Chem. Soc. Japan, 37, nr. 4, apr. 1964, p. 514—519.

Sinteze catalitice ale acidului acrilic şi acrilatului de etil, din acetilenă, oxid de carbon şi apă sau etanol, sub presiune. S-a efectuat un studiu sistematic asupra sintezelor acidului acrilic şi acrilatului de etil din acetilenă, oxid de carbon şi apă sau etanol, la presiune înaltă, folosind drept catalizatori diferite săruri de fier, cobalt şi nichel, care au dovedit un excelent efect catalitic într-o serie de sinteze analoge de acizi şi esteri carboxilici. În cazul sintezei acidului acrilic, comparînd eficacităţile catalizatorilor în condiţii optime de reacţie, cel mai bun efect catalitic îl prezintă naftenatul de nichel (conversia acetilenei în acid metacrilic este 14,21%), pe cînd pentru sinteza acrilatului de metil, eficacitatea catalitică cea mai bună, în condiţii optime de reacţie, o manifestă iodura de nichel (conversia acetilenei în acrilat de metil, folosind un catalizator de iodură de nichel-gel de silice, în proporţie $Ni:SiO_2$ de 50:50, este de 61,34 %). S-au efectuat studii referitoare la descompunerea reactanţilor şi a produselor de reacţie în vederea explicării formării diferitelor produse secundare în decursul sintezei acidului acrilic şi a acrilatului de etil, de exemplu acetaldehidă, bioxid de carbon, etilenă, etan, urme de metan şi hidrogen; de asemenea, în condiţiile experimentale ale sintezelor se produce şi o polimerizare atît a acrilatului de etil cît şi a acidului acrilic.

Bhattacharyya, S. K. şi Sen, A. K. Ind. Engng. Chem. Process Design and Development, 3, nr. 2, apr. 1964, p. 169—176.

Influenţa agitării catalizatorului asupra procesului de conversie a metanolului în formaldehidă în pat fluidizat. S-a studiat conversia metanolului în formaldehidă în pat fluidizat, folosind drept catalizator argintul depus pe silicagel granulat. S-a stabilit că mişcarea particulelor de catalizator în patul fluidizat duce la o agitare intensă a curentului de gaze, ceea ce atrage după sine o ameliorare a difuziunii formaldehidei formate pe suprafaţa catalizatorului, mărind gradul de transformare a metanolului în formaldehidă. Din cercetările efectuate a rezultat că utilizarea catalizatorului în pat fluidizat pentru procesul studiat este indicată la temperaturi de peste 500°C.

Muhlenov, I. P., Averbh, I. A. şi Vitviţki, A. I. J. prikl. himii, 37, nr. 4, apr. 1964, p. 705—710.

Efectul suprafeţei asupra oxidării în fază gazoasă a metanolului, catalizată de oxid de azot.

Batten, J. J. Austral. J. Chem. 17, nr. 5, mai 1964, p. 539—550.

Cu privire la problema utilizării catalizatorilor de fier în procedeul de contact pentru fabricarea acidului sulfuric.

Eselev, J. P., Muhlenov, J. P. şi Traber, D. G. J. prikl. himii, 37, nr. 4, apr. 1964, p. 722—727.

CHIMIE ANORGANICĂ

Carboxilaţi de platină, paladiu şi ruteniu. Prin reacţia soluţiilor slab acide de azotat de paladiu cu acid acetic sau propionic sau prin dizolvarea buretelui de paladiu în acizii anhidrici calzi se obţin acetatul, respectiv propionatul de paladiu (II). Prin reacţii de schimb se obţin benzoatul, trifluoracetatul şi pentafluorpropionatul. Acetatul şi propionatul de paladiu (II) sînt trimeri în soluţie benzenică la 37°C; trimerii sînt uşor descompuşi de liganzi (cu N, P, O, S), dînd compuşi de tip $(CH_3COO)_2Pd\ (C_5H_5N)_2$. Prin reducerea cu acid formic a soluţiilor de hexahidroxiplatinat (IV) în acid acetic se obţine acetatul de platină (II) (care cristalizează din cloroform cristale sub formă de cristale purpurii). Pornind de la triclorura de ruteniu hidratată se obţine $[Ru_2(OCOCH_3)_4]Cl$, conţinînd $Ru^{(II)}$ şi $Ru^{(III)}$.

Morehouse, S. M., Powell, A. R., Heffer, J. B., Stephenson, T. A. şi Wilkinson, G. Chem. and Ind., nr. 13, mart. 1964, p. 544—545.

Reacţiile carbonililor de cobalt cu hidrogenul sulfurat, mercaptanii şi disulfurile. După ce V. Macho a dovedit în anul 1961 că etilmercaptanul are o influenţă inhibitoare asupra reacţiei de hidroformilare, autorii acestui articol au iniţiat o serie de studii pentru lămurirea influenţei mercaptanilor şi disulfurilor asupra sintezei oxo. În lucrarea prezentă se analizează reacţiile dintre dicobaltooctacarbonilul, catalizatorul sintezei oxo, şi mercaptanii sau disulfurile.

S-a constatat că aceşti compuşi ai sulfului reacţionează la temperatura camerei, în mediu de hexan, cu dicobaltooctacarbonilul, cu formarea unei serii de derivaţi cu conţinut de sulf ai carbonilului de cobalt, dintre care s-au izolat, sub formă de cristale: $Co_4(CO)_5(C_2H_5S)_7$, $Co_4(CO)_7(C_2H_5S)_3$ şi $Co_3(CO)_6(S)(SH_2C_6H_5)$. Ca substanţe auxiliare apar, în urma desulfurării componentelor organice, combinaţiile complexe cunoscute: $Co_3(CO)_9S$ şi $[Co_2(CO)_5S]n$.

Hidrogenul sulfurat reacţionează cu dicobaltooctacarbonilul, formînd $Co_3(CO)_9S$ şi $[Co_2(CO)_5S]n$.

Rezultatele obţinute explică influenţa negativă a mercaptanilor asupra sintezei oxo.

Klumpp, E., Merko, L. şi Bor, G. Chem. Ber. 97, nr. 4, apr. 1964, p. 926—933.

Sărurile acidului periodic — periodaţii de calciu şi de bariu. S-a studiat solubilitatea reciprocă a componentelor sistemelor ternare $CaO—J_2O_7—H_2O$ şi $BaO—J_2O_7—H_2O$ la 30°C. În afară de periodaţii cunoscuţi din literatura de specialitate au mai fost descoperiţi încă trei periodaţi: $Ca(JO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Ca(JO_5)_2 \cdot 9H_2O$ şi $Ba(JO_4) \cdot 6H_2O$. Periodaţii de tipul $Me^{II}(JO_4)_2 \cdot aq.$ nu au fost descoperiţi pînă în prezent. Dacă în soluţie sînt prezenţi amîndoi componenţii, în raport molar $MeO:J_2O_7 = 1:1$, atunci prin evaporarea soluţiei precipită periodaţi de tip $Me_2^{II}J_2O_9 \cdot aq.$ Natura chimică a compuşilor obţinuţi a fost confirmată roentgenografic.

Dratovsky, M. şi Ternbach, Z. Chemicke Zvesti, 18, nr. 4, apr. 1964, p. 241—249.

Despre borohidrura de calciu. Borohidrurile metalelor alcalino-pămîntoase se pot obţine prin reacţia dintre borohidrura de sodiu şi halogenuri ale metalelor alcalino-pămîntoase conform reacţiei: $MeCl_2 + 2NaBH_4 = Me(BH_4)_2 + NaCl$, efectuată în alcool etilic anhidru la o temperatură sub 0°C sau în tetrahidrofuran (THF) la temperatură ambiantă.

Borohidrura de calciu s-a obţinut din reacţia între $NaBH_4$ şi $CaCl_2$ în mediu de piridină. Precipitatul rezultat s-a extras cu tetrahidrofuran sub formă de solvat $Ca(BH_4)_2 \cdot 2THF$, avînd o puritate de 99,5%. Solventul legat chimic a fost îndepărtat prin încălzirea compusului în vid la 190°C, obţinîndu-se borohidrura de calciu, $Ca(BH_4)_2$.

Stabilitatea borohidrurii de calciu este mai scăzută decît a borohidrurilor metalelor alcaline.

Miheeva, V. I. şi Titov, L. V. J. neorg. himii, 9, nr. 4, apr. 1964, p. 789—793.

Prepararea acidului bromhidric anhidru.

Sloan, A. D. Chem. and Ind., nr. 14, apr. 1964, p. 574.

SUBSTANȚE DE ÎNALTĂ PURITATE

Un procedeu simplu pentru obținerea sulfurii de cadmiu hexagonale de înaltă puritate. Sulfura de cadmiu de înaltă puritate este folosită la fabricarea elementelor semiconductoare fotoelectrice, ca, de exemplu, rezistențe, elemente diverse, diode sau tranzistoare analogice, amplificatoare de lumină sau imagine, modulatoare, înregistratoare de imagini. Se indică un nou procedeu care permite obținerea din sulfură de cadmiu tehnică a unei sulfuri de cadmiu stoechiometrice, de mare densitate, sub formă de straturi policristaline groase, care are un conținut total de impurități de 20 p.p.m.

Procedeul constă dintr-o singură operație și necesită o durată de cîteva ore, randamentul realizat este în jur de 60%. Procedeul seamănă cu o sublimare, respectiv distilare, fracționată în vid. El se poate aplica și la alte combinații între elementele grupei a II-a și grupei a VI-a ale sistemului periodic, de exemplu pentru purificarea sulfoseleniurii de cadmiu, seleniurii de cadmiu și sulfurii de zinc.

Weisbeck, R., **Chemie. Ing. Techn., 36, nr. 5, mai 1964, p. 442—448.**

Despre o nouă variantă de purificare zonală a substanțelor. Metodele de purificare zonală permit, în general, purificarea unor cantități mici de substanță. Se propune un nou sistem de purificare prin zonare, bazat pe aducerea zonei încălzite în stare de fuziune nu printr-un efect termic exterior, ci prin încălzire internă, cu ajutorul unui contur de încălzire care se introduce în interiorul materialului. În modul acesta se poate mări mult secțiunea zonei de purificare. În experimentare s-a folosit un contur din platină pentru purificarea silitrei. Rezultatele pozitive obținute permit extinderea metodei în alte domenii.

Gromakov, S. D., Kurinnaia, V. N., Latipov, Z. M. și Civala, M. A. **J. neorg. himii 9, nr. 5, mai 1964, p. 1 305—1 306.**

Obținerea oxidului de cromo de înaltă puritate și recuperarea clorului din acidul clorhidric. Se propune un procedeu pentru obținerea oxidului de crom de înaltă puritate din CrO_3 impur și cu recuperarea simultană a clorului din acidul clorhidric anhidru.

Procedeul constă în tratarea CrO_3 impur cu acid clorhidric; clorura de cromil (CrO_2Cl_2), rezultată intermediar, este descompusă după purificare în clor și CrO_2 foarte pur. Se discută posibilitățile de efectuare tehnică a acestui proces ținînd seamă atît de datele din literatură cît și de condițiile economice în care procesul este realizabil.

Hamilton R. L., **Ind. Engng. Chem. Process Design and Development, 3, nr. 2, apr. 1964, p. 188—191.**

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Efectul adaosului de glicină asupra vitezei de absorbție a bioxidului de carbon în soluții de carbonat de sodiu. S-a studiat viteza de absorbție a bioxidului de carbon în soluții de carbonat de sodiu care conțin glicină, în scopul stabilirii efectului adaosului de glicină asupra vitezei de absorbție a bioxidului de carbon. Pentru aceasta s-a folosit o coloană cu jet laminar. S-a constatat că viteza de absorbție a bioxidului de carbon crește pînă la un maxim și apoi descrește, o dată cu creșterea concentrației de glicină în soluție. Concentrația în glicină la care viteza de absorbție a bioxidului de carbon este maximă este funcție de diametrul jetului și de concentrația în carbonat de sodiu a soluției. Aceasta s-ar datora acumulării ionilor de glicinat la suprafața lichidului catalizînd absorbția.

Jeffreys, G. V., și Bull. A. F., **Trans. Instr. Chem. Engrs. 42, nr. 3, 1942, p. 118—125.**

Uscarea și deshidratarea sărurilor hidratate cu ajutorul distilării azeotrope. S-au studiat posibilitățile de aplicare a distilării azeotrope pentru uscarea și deshidratarea unor săruri hidratate. În acest scop, sarea hidratată se tratează cu un dizolvant (benzen, toluen, xilen ș.a.), apoi se trece la distilare. Se dau rezultatele obținute în urma deshidratării și a uscării azeotrope a unor săruri ($Na_2B_4O_7 . 10H_2O$, $MgSO_4 . 7H_2O$, $FeSO_4 . 7H_2O$, $Na_2SO_4 . 10H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 . 24H_2O$), variind dizolvantul folosit și viteza de distilare.

Într-o serie de cazuri, uscarea și distilarea azeotropă a sărurilor anorganice hidratate prezintă avantaje tehnologice față de procedeele clasice.

Nencetti, G. și Pennacchi, A. **Chimica l'industria, 46, nr. 5, mai 1964, p. 518—525.**

Obținerea sulfurii de sodiu din amalgamul de sodiu. S-a cercetat la scară-pilot obținerea sulfurii de sodiu din amalgamul de sodiu. S-a lucrat într-o celulă de electroliză orizontală cu mercur tip Solvay, la o intensitate de curent de 300 A, tensiune de 4,1 V, densitate de curent anodică de 1 750 A/dm² și catodică de 188 A/dm²; randamentul de curent a fost de 95%. În celulă s-a obținut un amalgam cu o concentrație de 0,07—0,5% Na, care, după evacuarea din celulă, era introdus într-un reactor cu o soluție diluată de polisulfură de sodiu, obținîndu-se o soluție cu 60% sulfură de sodiu de mare puritate.

Din datele prezentate rezultă economicitatea procesului și posibilitatea aplicării acestuia la scară industrială.

Kaczmarek, T. și Liskowacka, A. **Chemik, 17, nr. 4, apr. 1964, p. 130—133.**

Producția de acid azotic cu procedeul Kuhlmann.

Bahari, E. P., **Ind. Chem., 40. nr. 5, mai 1964, p. 233—239.**

Procedeu pentru prepararea catalizatorilor sferici pe bază de aluminosilicat la scară de laborator și pilot.

Chojnacki, R., Crzerwinska, B. și Sznajder, J. **Prezemysl. Chem., 43, nr. 5. mai 1964, p. 269—272.**

ELECTROCHIMIE

Teoria electrolizei ignee a aluminei dizolvate în criolită topită. Cunoașterea teoriei electrolizei ignee a aluminei dizolvate în criolită topită prezintă un interes considerabil, atît pentru fabricarea aluminiului, cît și pentru electrometalurgia sărurilor topite, în general. Anumite probleme ale acestei teorii nu sînt încă rezolvate sau sînt rezolvate numai parțial. Dintre aceste probleme, autorul a cercetat structura băilor de criolită, analizînd principalii constituenți ai băilor pentru electroliza aluminei (criolita, chiolita, fluorura de sodiu, fluorura de aluminiu și alumina), și schemele electrolizei aluminei, oprindu-se asupra electrolizei primare a fluorurii de sodiu, electrolizei primare a fluorurii de aluminiu și electrolizei primare a aluminiului.

Pava, A. V. de, **Chim. et. Ind., 91, nr. 5, mai 1964, p. 511—518.**

Tehnologia anodizării continue a benzilor și a sîrmelor din aluminiu. Benzile și sîrmele din aluminiu anodizat își găsesc o utilizare tot mai largă în electrotehnică, la fabricarea ambalajelor și pentru scopuri decorative. În articol se prezintă rezultatele cercetărilor efectuate asupra anodizării aluminiului. Se arată condițiile pe care trebuie să le îndeplinească depunerile anodice și se dau indicații asupra instalației de anodizare în curent continuu.

Anodizarea s-a efectuat și în curent alternativ folosind pentru sîrme de aluminiu băi de tipul: H_2SO_4 (550 g/l), $MgSO_4 . 7H_2O$ (30 g/l), $Na_2SO_4 . 10H_2O$ (10 g/l), trietanolamină (20 g/l) la tensiuni de 18—30 V, densitate de curent 8—20 A/cm², temperatură 25—30°C; benzile de aluminiu s-au anodizat în băi cu o concentrație mai scăzută în H_2SO_4, la densități de curent mai reduse. Anodizarea în curent continuu s-a făcut din băi de compoziția: H_2SO_4 (350 g/l), $MgCl_2 . 6H_2O$ (15 g/l), $H_2C_2O_4 . 2H_2O$ (35 g/l), trietanolamină (15 g/l), la temperatura de 25—30°C, tensiunea de 10—16 V, densitatea de curent de 3,5—7,5 A/dm².

Csokan, P. **Werkstoffe u. Korrosion, 15, nr. 4, apr. 1964, p. 307—313.**

Electrochimia proceselor de radiație. Se dau o serie de date legate de problema influenței radiațiilor ionizante asupra reacțiilor de oxidare și de reducere a ionilor anorganici și asupra proceselor electrochimice la interfața metal-soluție. Iradierea are o influență pronunțată asupra unei serii de reacție de oxidoreducere și duce, după un interval de timp, la oxidarea sau reducerea totală a componenților soluției iradiate.

Un domeniu nou, de o deosebită importanță, care leagă electrochimia de chimia radiațiilor, îl constituie problema transformării directe a energiei de ionizare în energie electrică.

Sobkowski, J. **Wiadamosci Chem., 18, nr. 4 (202), apr. 1964, p. 201—213.**

Fosfaţii de aluminiu în calitate de polielectroliţi.
Sveşnikova, V. N. şi Zaiţeva, S. N. J. neorg. himii, 9, nr. 5, mai 1964, p. 1 232—1 236.

Electroluminiscenţa oxizilor fosforului.
Jones, S. J. Electrochem. Soc., 111, nr. 3, mart. 1964, p. 307—311.

Radioliza în fază de vapori a ciclohexanului şi a unor amestecuri de benzen şi ciclohexan.
Blachford, J. şi Dyne, P. J., Canad. J. Chem., 42, nr. 5, mai 1964, p. 1 165—1 173.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Unele progrese în practica metalurgică create în vederea tehnicii nucleare. Tehnologiile noi importante care au apărut în metalurgia uraniului în vederea producerii acestuia pentru tehnica nucleară sînt: *a)* metode bazate pe utilizarea schimbătorilor de ioni; *b)* extracţia cu dizolvante; *c)* metode în pat fluidizat.

La obţinerea uraniului se remarcă înlocuirea procedeului bazat pe reducerea tetraclorurii de uraniu prin procedeul bazat pe reducerea tetrafluorurii. Obţinerea uraniului de înaltă puritate a impus crearea unor utilaje adecvate şi a unor materiale auxiliare corespunzătoare, printre care grafit cu caracteristici speciale. Se arată modul în care rezolvarea tuturor problemelor legate de metalurgia uraniului a constituit un progres în practica metalurgică şi tehnica nucleară.
Rotherham, L. J. Instit. Metals, 92 (9), mai 1964, p. 257—264.

Separarea metalelor nobile şi neferoase cu ajutorul aminelor. Extragerea metalelor nobile şi neferoase din soluţii cu ajutorul aminelor reprezintă o cale modernă cu perspective multiple în metalurgia extractivă. În experimentări s-au folosit următoarele tipuri de amine: ANP-l, obţinută dinparafină sintetică, cu formula medie $C_{14}H_{29}NH_2HCl$, ANP-2, obţinută din parafină de petrol, cu formula medie $C_{15}H_{31}NH_2HCl$, şi amine obţinute din alcool (fracţiunea $C_{11} - C_{20}$). Drept solvent, în toate cazurile, a servit petrolul.

S-au prelucrat soluţii apoase cu conţinut de metale platinice provenite din clorurarea şlamurilor de cupru sau nichel sau din leşierea turtelor şi cenuşilor. Extracţia s-a efectuat în mai multe trepte şi a decurs cu randamente ridicate. Aminele, după ce au trecut succesiv prin fazele de extracţie, reextracţie şi extragere a metalelor nobile, se regenerează şi reintră în circuit. Pe baza cercetărilor de laborator a fost construită o instalaţie-pilot.
Dolghin, V. J., Bobikova, P. J., Borbat, V. F., Kouba, E. F. şi Ghindin, L. M. Ţvet. met. 37, nr. 4. apr. 1964, p. 9—14.

Metode industriale de măsurare a rezistivităţii pulberilor.
Piekarczyk, J. şi Gogolinski, H. Rudy i met.' niezelazne, nr. 4, apr. 1964, p. 196—199.

CHIMIE ORGANICĂ

Aspecte din chimia polifenilelor. I. Sinteza şi cromatografia în fază de vapori a cuaterfenililor. Polifenilii fiind importanţi ca moderatori-răcitori în reactoarele nucleare, se studiază sinteza şi chimia cuaterfenililor, produse posibile de degradare ale bifenilului şi terfenililor, în scopul înţelegerii fenomenelor de radioliză. Se descrie prepararea celor nouă izomeri ai cuaterfenilului şi proprietăţile lor fizice, corelîndu-le cu structura. Se studiază de asemenea comportarea amestecurilor de polifenili, incluzînd cuaterfenili, pe o coloană de adsorbţie de alumină, cu eluţie cu heliu, la 425°C. Bifenilul, terfenilii, opt cuaterfenili, *o*-trifenilenul, *o*-tetrafenilenul, feniltrifenilenii şi unii sexafenili pot fi separaţi unii de alţii. Reproductibilitatea timpilor de retenţie este slabă, ca urmare a dependenţei neliniare de încărcare, dar metoda poate fi folosită analitic, prin comparare cu probe cu structură cunoscută.
Cade, J. A. şi Pilbeam, A. Tetrahedron, 20, nr. 3, mart. 1964, p. 519—529.

Reducerea catalitică a dinitrililor. Avînd în vedere importanţa pentru industria organică a proceselor de policondensare a combinaţiilor bifuncţionale, în ultimii ani atenţia cercetătorilor se îndreaptă tot mai mult spre găsirea de noi metode pentru obţinerea diaminelor. Printre acestea o importanţă deosebit de mare o prezintă metoda de reducere catalitică a dinitrililor.

Prezentînd într-o formă succintă principalele rezultate obţinute pînă acum în acest domeniu, autorii descriu condiţiile şi mecanismul reacţiei de reducere catalitică a dinitrililor şi influenţa structurii acestora şi a naturii catalizatorului asupra mersului reacţiei.

Drept catalizatori pentru această reacţie se utilizează metalele din grupa a VIII-a a sistemului periodic: paladiul, acidul de platină activat, nichelul şi cobaltul ca atare şi pe suport.

Dacă în prezenţa metalelor nobile reacţia decurge cu viteze apreciabile la temperatura obişnuită şi presiuni ale hidrogenului apropiate de cea atmosferică, în prezenţa catalizatorilor de nichel şi cobalt se necesită temperaturi şi presiuni ridicate.

Formarea aminonitrililor din dinitrilii respectivi se poate observa în cazul efectuării reacţiei în condiţii mai blînde, ceea ce arată că reducerea grupelor nitrilice are loc succesiv.
Freidlin, L. H. şi Sladkova, T. A., Usp. himii, 33, nr. 6, iun. 1694, p. 664—687.

Hidrogenarea acetofenonei pe catalizatorul Rh—B. Hidrogenarea selectivă a combinaţiilor organice cu o grupă funcţională — carbonilică sau alcoolică — conjugată cu nucleul aromatic, prezintă un deosebit interes teoretic şi practic.

Studiind hidrogenarea acetofenonei în mediu de metanol sau în acid acetic pe catalizatorul de Rh—B depus pe cărbune, autorii au stabilit că în aceşti solvenţi reacţia este de ordinul zero, viteza în mediul de acid acetic fiind de 3 ori mai mică decît în metanol.

Produsul principal al reacţiei în metanol este metilfenilcarbinolul. În mediu de acid acetic, în afară de metilfenilcarbinol, se mai formează etilbenzenul şi etilciclohexanul.

O serie de încercări au fost efectuate şi în amestecul acestor doi dizolvanţi, constatîndu-se că raportul lor are o influenţă hotărîtoare asupra compoziţiei produsului de reacţie şi asupra vitezei de hidrogenare.

Se descrie modul de preparare a catalizatorului şi condiţiile de efectuare a hidrogenărilor.
Taber, A. M., Barinov, N. S., Polkovnikov, B. D. şi Balandin A. A., Izv. An. SSSR, nr. 5, mai 1964, p. 904—909.

Efectele halogenurilor de litiu asupra reactivităţii compuşilor organolitici. Halogenurile de litiu micşorează reactivitatea fenillitiului în reacţia de polimerizare a stirenului în tetrahidrofuran, în ordinea Cl > Br > J. Fluorura de litiu şi bromura de sodiu nu au efect. Reactivitatea fenillitiului este independentă de modul de preparare (din difenilmercur sau clorbenzen) dacă nu sînt prezente săruri; adăugarea lor are acelaşi efect ca prezenţa sărurilor rezultate din sinteză. Efectul se datoreşte formării de complecşi care micşorează concentraţia efectivă de catalizatori. Natura restului organic influenţează sensibilitatea la acţiunea halogenurilor de litiu: *n*-butillitiul nu este afectat de concentraţii molare egale de LiBr, benzillitiul este mult mai puţin sensibil faţă de LiBr decît fenillitiul, vinillitiul este mai dezactivat de LiBr decît fenillitiul.
Waack, R. şi Doran, M. Chem. and. Ind. nr. 13, mart. 1964, p. 496—497.

RADIOCHIMIE

Formarea oxidului de azot prin reacţie de iradiere chimică în sistemul azot — oxigen la temperaturi ridicate. S-a studiat iradierea amestecurilor de azot — oxigen închise în fiole de cuarţ sau metal. Drept surse de iradiere s-au folosit preparate de cobalt — 60; unele experienţe s-au efectuat în descărcări electrice liniştite, la o tensiune de 15 kV. S-a stabilit că formarea oxidului de azot sub efectul iradierii, în limitele 0—200°C, este favorizată de creşterea temperaturii. Energia de activare a reacţiei de formare a NO în intervalul 0—200°C scade o dată cu creşterea presiunii de la 1,5 kcal/mol la 1 atm pînă la 0,2 kcal/mol la 150 atm. La creşterea temperaturii în intervalul 200—700°C, randamentul în NO scade, datorită efectului de oxidare termică a azotului.
Dmitriev, M. T. şi Sorokin, I. A. J. prikl. himii, 37, nr. 4, apr. 1964, p. 727—734.

Modificările produse prin iradiere în proprietăţile serologice ale unor proteine.
Robev, S. şi Todorov, S. Dokladi Bulg. Akad. Nauk. 17, nr. 3, mart. 1964, p. 259—262.

Cărţi noi

DAVIDESCU D., IONESCU M., IVĂNESCU M., SLUŞANSKI H. şi PAVLOVSCHI GH.

Metode de analiză chimică şi fizică folosite în agricultură. Editura Acad. R.P.R., Bucureşti, 1963, 491 p., 46 fig., 30 tab., format 240×170 mm.

Numeroasele produse chimice folosite în chimizarea agriculturii — îngrăşăminte, stimulatori de creştere, preparate fitofarmaceutice — necesită a fi controlate riguros pentru aprecierea calităţii şi eficacităţii. Această lucrare este consacrată metodelor de analiză chimice, fizico-chimice şi fizice folosite în chimizarea agriculturii şi pentru controlul analitic al solului, apei şi recoltelor. Deoarece multiple analize din cele cuprinse în lucrare nu sînt specifice domeniului agrochimic ci au o aplicabilitate mult mai largă, cartea capătă o importanţă mare constituind un material documentar foarte util pentru diverse laboratoare analitice.

Această carte de analize folosite în agricultură a fost precedată de « Analiza preparatelor fitofarmaceutice », editată de aceeaşi editură, ceea ce explică multe puncte de asemănare în cele două lucrări cu privire la modul de expunere. Astfel, fiecare metodă de analiză este prezentată în mod similar: după expunerea principiului metodei se arată precis modul de lucru şi, în final, calculul necesar încît pot fi direct aplicate în practică.

Trebuie subliniat că ambele lucrări sînt la un nivel superior, colectivele respective de autori căutînd a da un bogat bagaj de cunoştinţe suplimentare pentru o mai bună înţelegere a metodelor de lucru. Din acest motiv la fiecare capitol consacrat analizelor unor anumite categorii de produse apare un subcapitol introductiv privitor la structura chimică sau compoziţia produselor, proprietăţile lor fizice şi chimice etc.

Dacă în marea majoritate a cazurilor materialul teoretic prezentat foloseşte bine scopului arătat, în unele cazuri, această dezvoltare s-a făcut în detrimentul expunerii metodei propriu-zise. Astfel, în cazul proceselor de solubilizare şi de desorbţie la analiza solului se expun bazele teoretice dînd şi cîte un exemplu de analiză efectuată.

În aceste cazuri se dau numai indicaţii principiale, urmînd ca analistul să-şi stabilească singur metoda de lucru. În mod similar este dezvoltat principiul metodei pentru determinarea potenţiometrică a *p*H-ului în detrimentul modului de lucru, iar pentru determinarea potasiului din îngrăşăminte a fost omisă cunoscuta metodă cu tetrafenilboron (metoda Kalignost). În schimb pentru completarea cunoştinţelor s-a prevăzut un capitol special pentru îmbunătăţirea calităţii apei, care, deşi nu face obiectul unor metode analitice, cuprinde materialul de bază pentru dedurizarea apei etc.

Cartea cuprinde următoarele părţi: analiza materiei vegetale, în care pe lîngă analiza elementară a glucidelor, materiilor grase şi protidelor din plante sînt dezvoltate şi determinările de uleiuri eterice, alcaloizilor şi vitaminelor care interesează mult laboratoarele analitice din industria farmaceutică: analiza solului cuprinde şi multe metode analitice specifice sectorului anorganic; diagnosticul foliolar este specific determinării elementelor nutritive din plante; analiza îngrăşămintelor şi amendamentelor care constituie un capitol de o importanţă deosebită şi pentru sectorul industrial al îngrăşămintelor chimice, cuprinzînd metode de control al calităţii ce trebuie aplicate identic de producători şi consumatori; analiza apei pentru irigare cuprinde metode aplicabile în multiple domenii pentru controlul apelor; în penultima parte, consacrată produselor folosite pentru protecţia plantelor nu se arată decît metodele folosite la recunoaşterea produselor fitofarmaceutice, evitîndu-se repetarea celor cuprinse în partea consacrată acestui scop; ultima parte, destinată metodelor speciale de analiză, cuprinde din păcate numai o introducere informativă asupra analizei cromatografice şi electroforezei aplicate la studiul materiilor vegetale.

Trebuie apreciată preocuparea autorilor de a elabora o lucrare utilă laboratoarelor, în care scop este arătat într-o anexă modul de preparare a 254 reactivi necesari analizelor cuprinse în carte.

Destinată analiştilor din diverse sectoare industriale din agricultură şi din institute de cercetări, cartea colectivului D. D a v i d e s c u este de mare importanţă şi utilitate, datorită nivelului ridicat al materialului cuprins.

GAVRILENKO, I.V.

Fabricarea uleiurilor vegetale prin extracţie. Traducere din limba rusă. Editura tehnică, Bucureşti, 1964, format 152,5×215 mm, 264 p.

În etapa actuală de dezvoltare a producţiei uleiurilor vegetale, metoda obţinerii acestora prin extracţie este cea mai răspîndită, deoarece asigură o extragere mai completă din materia primă oleaginoasă. Avantajul principal al acestei metode, în comparaţie cu presarea, constă în creşterea apreciabilă a randamentului, mai ales la prelucrarea seminţelor cu conţinut redus de ulei.

În lucrarea de faţă se descriu cele mai importante procese tehnologice moderne de fabricare a uleiurilor vegetale prin extracţie, ţinînd seama de experienţa dobîndită în ultimii ani în acest domeniu.

Primele patru capitole conţin o expunere a operaţiilor preliminare la care sînt supuse seminţele, înainte de a fi trecute la extracţia propriu-zisă. Astfel, se descriu pe scurt problemele generale de pregătire a seminţelor, din momentul recepţiei şi depozitării lor, în vederea obţinerii unei producţii de ulei şi de şroturi de calitate superioară şi pentru reducerea la minimum a pierderilor de materie primă. De asemenea, se expune operaţia de măcinare a seminţelor oleaginoase şi se descriu diferite construcţii de valţuri utilizate în prezent. În capitolele despre prăjirea seminţelor şi presarea preliminară a măcinăturii prăjite, înainte de extracţie, se fac unele consideraţii teoretice asupra mecanismului acestor operaţii şi se descrie aparatura utilizată în procesele respective.

Capitolele următoare sînt rezervate problemelor legate de procesul propriu-zis de extracţie. Se face o prezentare a concepţiilor actuale despre caracteristicile structurale ale materiei prime oleaginoase supuse extracţiei, cum şi despre transformările chimice şi structurale ale acestora, în timpul extracţiei, De asemenea, se examinează mecanismul procesului de transfer de masă în timpul extracţiei, se trec în revistă o serie de lucrări asupra teoriei extracţiei şi se studiază influenţa diferiţilor factori asupra vitezei şi plenitudinii extracţiei.

Un capitol special este rezervat dizolvanţilor utilizaţi la extracţia uleiurilor vegetale. Se expun condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească aceşti dizolvanţi şi se descriu proprietăţile şi particularităţile principalilor dizolvanţi industriali.

Urmează prezentarea metodelor industriale de extracţie şi descrierea tipurilor de extractoare moderne folosite în acest scop. Ţinînd seama de avantajele pe care le prezintă exploatarea instalaţiilor de extracţie cu acţiune continuă asupra acestor instalaţii se dau date mai amănun-

ţite, făcîndu-se totodată o serie de aprecieri comparative.

În afara metodelor principale de extracţie folosite în instalaţiile industriale existente, în care se utilizează dizolvanţi pe bază de hidrocarburi, autorul expune şi cîteva metode noi, în care se folosesc ca dizolvanţi alcool etilic, alcool izopropilic, acetonă, gaze lichefiate, cum şi metodele de extracţie prin impulsie şi cu folosirea ultrasunetului.

În continuare se descrie operaţia de distilare a dizolvantului rămas în şrot după extracţie. Se examinează influenţa distilării asupra calităţii şrotului, se descriu cîteva tipuri de evaporatoare şi se dau indicii de funcţionare ai acestora.

La expunerea problemelor legate de prelucrarea miscelei şi a uleiului de extracţie se ţine seama de ultimele realizări în acest domeniu. De asemenea, în capitolele care tratează despre condensarea şi recuperarea vaporilor de dizolvant din amestecurile cu aer se prezintă metodele cele mai eficiente ale acestor procese, care asigură pierderi minime de dizolvant în producţie. Totodată, ţinînd seama de valoarea şroturilor, mai ales a celor obţinute în instalaţiile cu acţiune continuă, se examinează problemele tratamentului corect, cum şi condiţiile de depozitare a acestui produs.

În sfîrşit, ultimul capitol este rezervat proceselor tehnologice noi introduse în R.P.R., în industria extracţiei cu dizolvanţi a uleiurilor vegetale. Se expun unele noutăţi tehnice faţă de schemele tehnologice descrise anterior, se arată care sînt dispozitivele de siguranţă şi de automatizare cu care sînt prevăzute instalaţiile de extracţie continuă de tip DS din ţara noastră şi se dau rezultatele obţinute în aceste instalaţii. Se descrie, de asemenea, o nouă metodă de extracţie a uleiului din pămîntul decolorant şi se prezintă o nouă schemă tehnologică pentru obţinerea concentratului de fosfatide din uleiul brut de extracţie din floarea-soarelui.

Lucrarea se adresează inginerilor şi tehnicienilor din industria uleiurilor vegetale.

POPOVICI, ST.

Chimie fizică

Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963, 209 p., 74 fig, format 210×290 mm.

În acest curs, care se adresează studenţilor institutelor politehnice, se prezintă numai aspectele fundamentale ale chimiei fizice. Cursul avînd această orientare, s-a căutat să se precizeze sensul noţiunilor fundamentale din chimia fizică şi să se evite tratarea detaliilor.

Împărţită în trei părţi, şi anume « Elemente de structura moleculei », « Termodinamica chimică » şi « Cinetica chimică », lucrarea se distinge prin caracterul unitar al modului de prezentare a problemelor tratate. Ordinea de expunere a acestor capitole a fost aleasă astfel încît cunoştinţele dobîndite în cadrul unui capitol să folosească pentru înţelegerea mai bună a noţiunilor expuse în capitolele următoare. Astfel, unele noţiuni legate de structura moleculară sînt folosite pentru calculul statistic al funcţiilor termodinamice etc.

Autorul a urmărit să dea preponderenţă acelor probleme care constituie o bază teoretică a proceselor tehnologice. Avînd în vedere stadiul actual al tehnicii ar fi fost necesar însă ca să se dea o amploare mai mare termodinamicii fenomenelor superficiale, proceselor de adsorbţie, precum şi catalizei, care sînt cuprinse într-un spaţiu limitat, fiind tratate numai noţiunile de bază. Faţă de acestea, echilibrele chimice, echilibrele dintre faze sau viteza de reacţie sînt foarte amplu dezvoltate.

Deoarece în stadiul tehnicii chimice de astăzi cunoştinţele de chimie-fizică sînt strict necesare pentru aprofundarea studiului proceselor tehnologice, materialul cuprins în această lucrare poate fi foarte util cadrelor tehnice cu pregătire superioară din industriile chimice şi petrochimice.

RIŞAVI, J. DIACONESCU N. şi MARINESCU, R.

Chimie generală

Manual pentru şcolile tehnice de maiştri. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963, 340 p., 40 fig., format 165×215 mm.

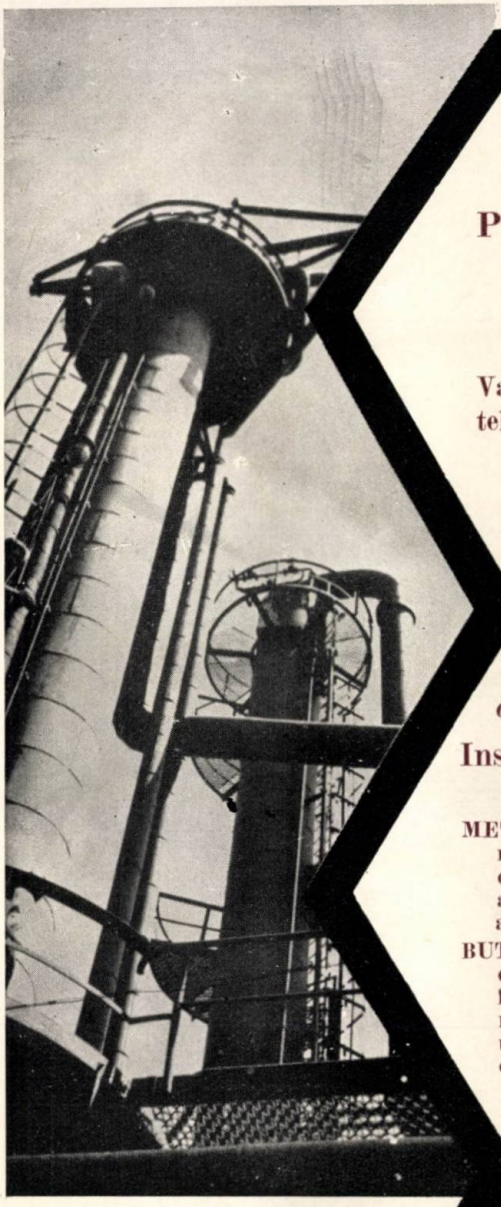
Avînd scopul de a asigura noţiunile fundamentale de chimie viitorilor maiştri, manualul cuprinde elemente de chimie fizică şi structura materiei, chimie anorganică şi chimie organică. Căutînd să sistematizeze cît mai bine materialul, autorii au prezentat la început legile chimiei şi structura atomului pe baza căruia este studiat sistemul periodic. Calculele stoechiometrice sînt însoţite de exemple bine venite pentru completarea cunoştinţelor viitorilor maiştri. De asemenea acordarea unui spaţiu mai mare studiului soluţiilor este justificată de importanţa acestora în practică. Ar fi fost necesară şi dezvoltarea noţiunilor de electrochimie foarte succint redate, avînd în vedere importanţa industrială a proceselor de electroliză.

În partea a doua şi a treia a manualului sînt expuse elementele cele mai importante. Succint şi schematic sînt arătate metodele lor de preparare, compuşii mai importanţi şi utilizările. Urmărind a se asigura o sintetizare cît mai bună a materialului expus, se dau caracterizări generale asupra elementelor din grupa sau subgrupa prezentată. Autorii au căutat să expună mai pe larg procedeele industriale aplicate pentru obţinerea elementelor sau compuşilor mai importanţi din punct de vedere economic. Evident că sînt prezentate foarte schematic procesele tehnologice respective, astfel încît să cuprindă o privire de ansamblu asupra întregii tehnologii. Dacă acest mod de prezentare este binevenit pentru acid sulfuric sau carbonat de sodiu, era tot atît de utilă şi expunerea, în mod similar, a sintezei amoniacului sau a acidului fosforic, produse de mare importanţă în industria noastră.

Ultima parte din lucrare este consacrată chimiei organice şi reprezintă o trecere în revistă a celor mai importante clase de combinaţii organice. Sînt scoase în evidenţă proprietăţile specifice fiecărei clase, menţionîndu-se în mod special modul de preparare a reprezentanţilor mai importanţi din fiecare clasă. Sublinierea cîtorva procese industriale din chimia organică — fabricarea acidului acetic, a anilinei etc. — completează tabloul general asupra industriilor chimice necesar a fi însuşit de viitorii maiştri.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei – Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 14.72.10/176, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136–402–17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 5. Index 43 404. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11 759/1962.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « Arta grafică », Calea Şerban Vodă, nr. 133–135, Bucureşti.



POLIMEX

SOCIETATE POLONEZĂ
DE EXPORT ŞI IMPORT
DE MAŞINI SRL

Varşovia Czakiego 7/9
telefon 26 94 91 telex 81271, 81274

oferă

Instalaţii pentru fabricarea alcoolurilor sintetice

METANOL — din gaz de apă sau din metan;
dispozitivele pentru prepararea amestecului gazos sînt livrate pentru ambele cazuri.

BUTANOL şi OCTANOL — din aldehidă acetică. Cele două produse pot fi fabricate în două instalaţii diferite sau în una singură, după care urmează dispozitive speciale pentru etapa finală de sinteză.

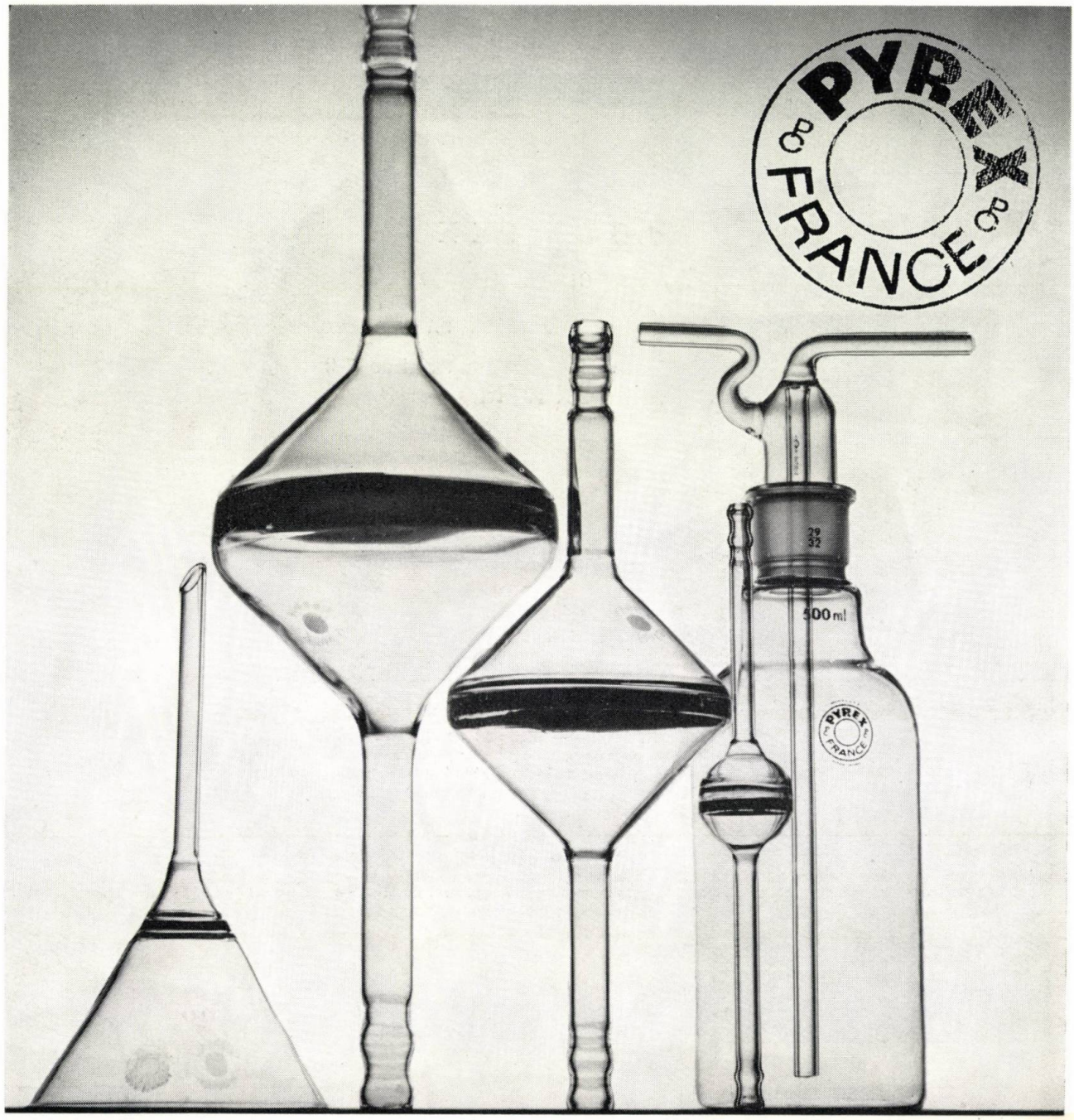
Instalaţie pentru fabricarea butanolului prin procedeul de fermentaţie

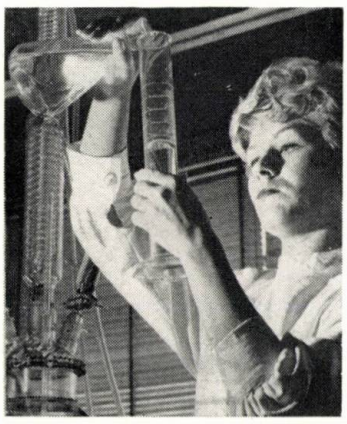
Ca materie primă se foloseşte melasa de sfeclă.
Făina de orz sau de porumb poate folosi ca materie auxiliară.
Butanolul obţinut prin procedeul de fermentaţie este de calitate mult superioară butanolului de sinteză.

POLIMEX

Pentru informaţii adresaţi-vă

Ambasadei Republicii Populare Polone
Consilier comercial
Bd. Aviatorilor 24
Bucureşti





PYREX France, sinonim cu economie și siguranță

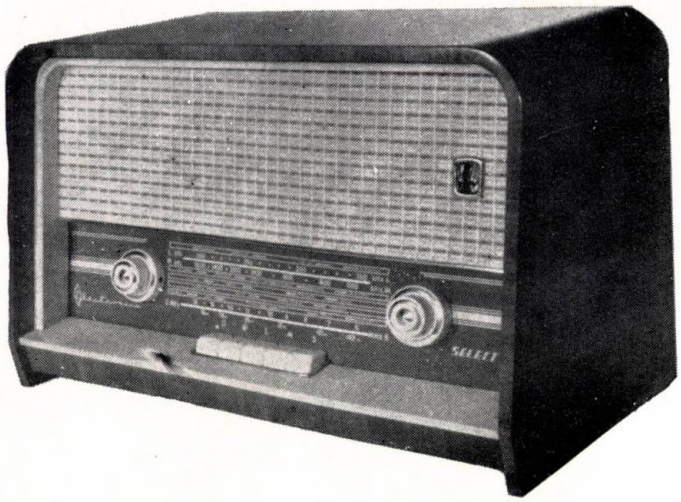
Plăcile de sticlă fritată PYREX franceză constituie filtre inalterabile pentru lichide sau gaze, cu reîntrebuințare nelimitată și cu neutralitate chimică absolută. Sticlăria PYREX franceză este rezistentă la șocuri termice și mecanice. Este făcută pentru lungă durată.

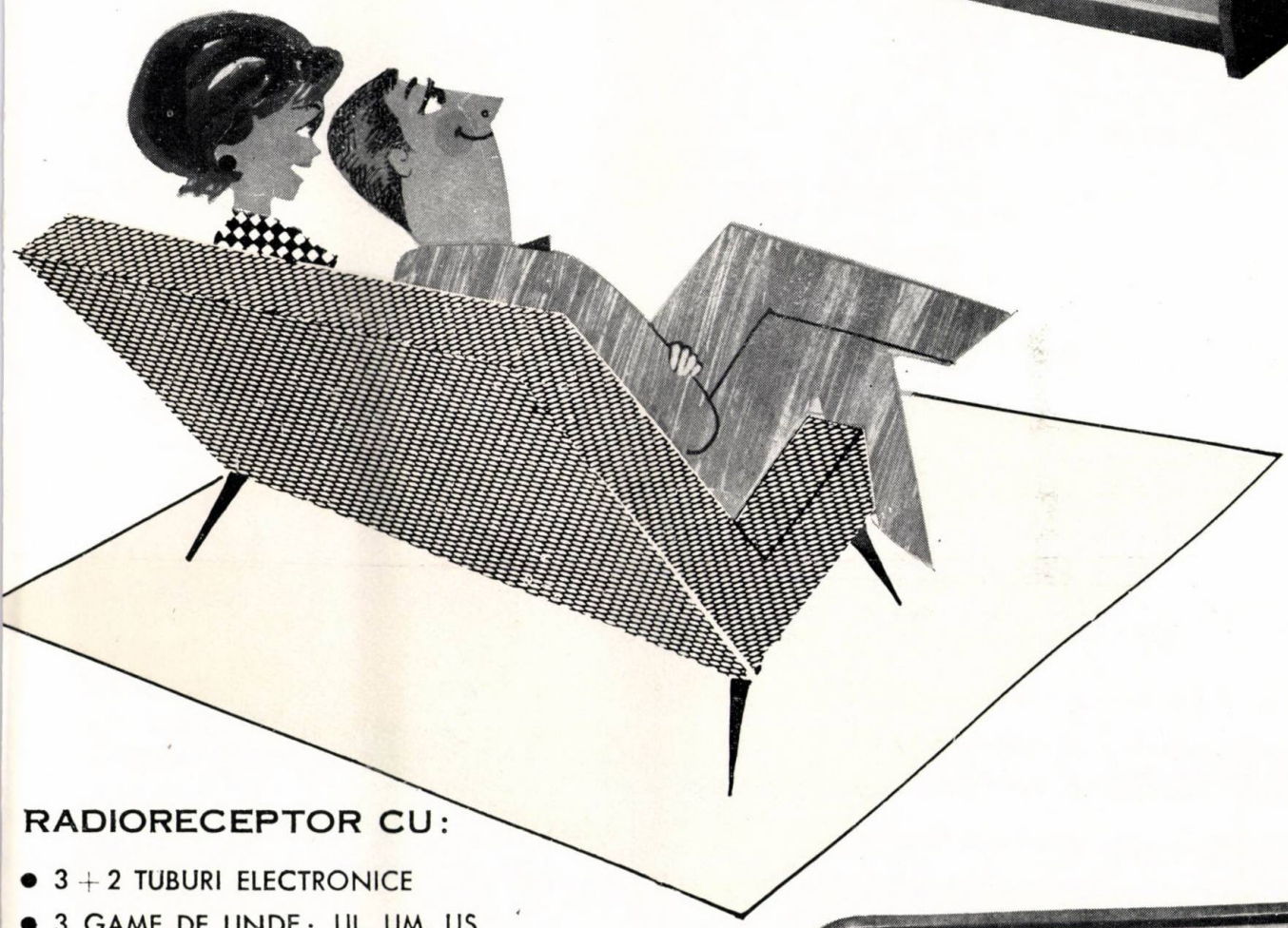
SOVIREL

27, rue de la Michodière, PARIS-2e - FRANCA
Tél. : 742-23-49 - Telex : 23990 - Adressa Telefonica : SOVIVER-PARIS

DAMOUR INDUSTRIE

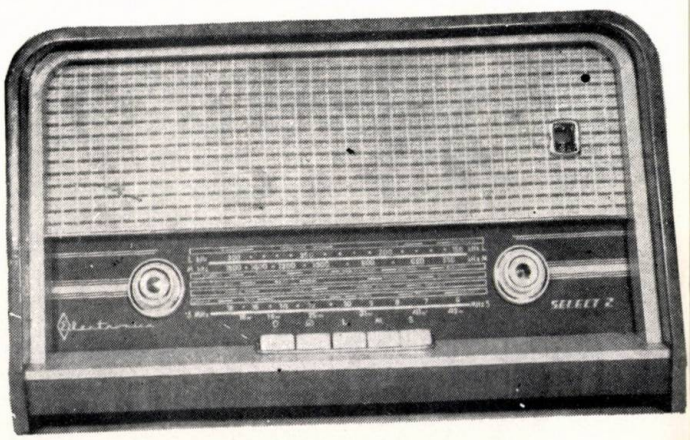
SELECT 2





RADIORECEPTOR CU:

- 3 + 2 TUBURI ELECTRONICE
- 3 GAME DE UNDE: UL, UM, US
- INDICATOR OPTIC DE ACORD
- DIFUZOR CIRCULAR DE 2,5 VA
- TENSIUNI DE ALIMENTARE: 110 V, 120 V **și 220 V**
- DIMENSIUNI: 516 × 285 × 310 mm
- GREUTATE 12 kg.



Cumpărați radioreceptoarele

PRODUSE DE UZINELE

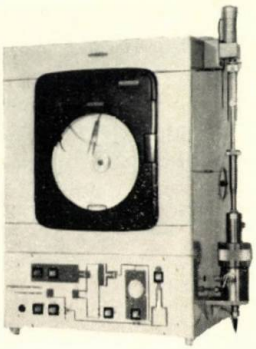
Electronica

Determinarea microstructurii substanțelor poroase

Porozimetru de presiune cu mercur

Pentru determinarea automată a diametrului și volumului porilor și a repartiției acestor parametri în materiale.

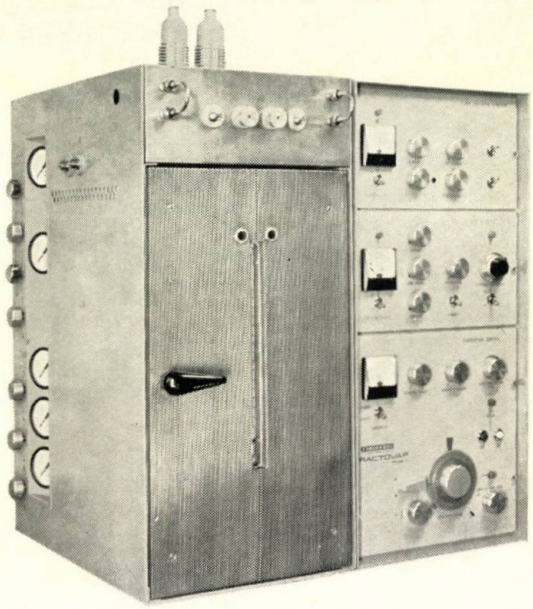
Raza porilor se poate evalua automat între 75 și 75 000 Å și manual între 75 000 și 750 000 Å.

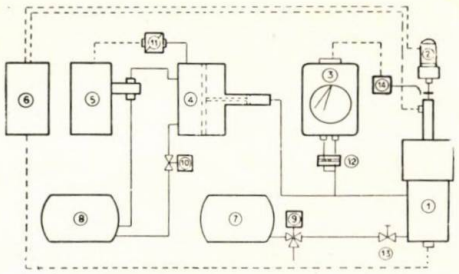


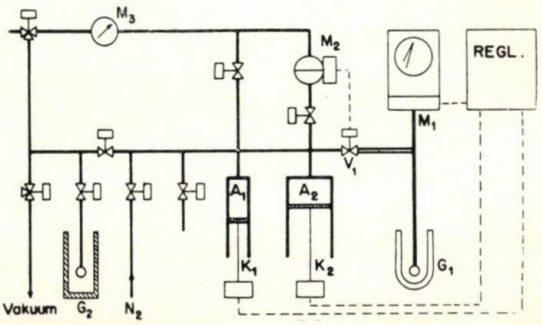
Sorptomat

Pentru determinarea automată a izotermelor de adsorbție-desorbție a azotului (BET și ecuația Kelvin).

Determinarea suprafețelor specifice, a razei medii a porilor și a repartiției dimensiunilor porilor între 7 și 300 Å.

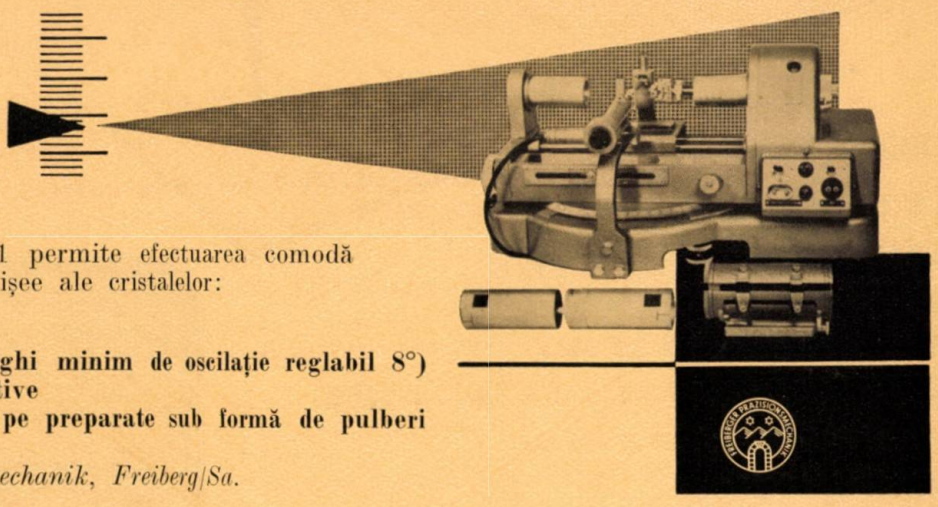






CARLO ERBA
SCIENTIFIC INSTRUMENTS DIVISION
VIA IMBONATI 24 - MILANO (ITALY)

GONIOMETRUL WEISSENBERG 61



Goniometrul Weissenberg 61 permite efectuarea comodă și precisă a următoarelor clișee ale cristalelor:

Clișee Weissenberg
Clișee de oscilație (unghi minim de oscilație reglabil 8°)
Clișee de cristale rotative
Clișee Debye-Scherrer pe preparate sub formă de pulberi

VEB Freiberger Präzisionsmechanik, Freiberg/Sa.

Exportator:

Deutsche Export- und Importgesellschaft Feinmechanik-Optik m.b.H. Berlin C2, Schickler-Str. 7
Republica Democrată Germană

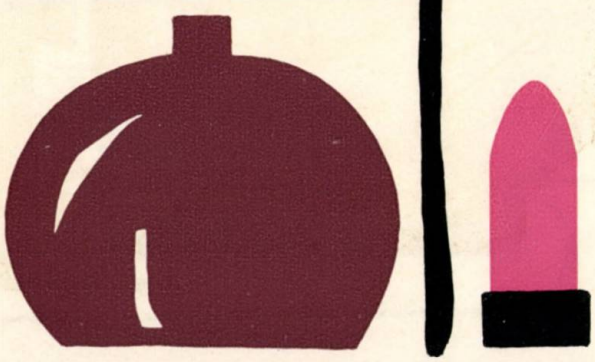
- Creme cu conținut de Mandragora. clorofilă, philoderma, creme vitaminizate pentru nutriția pielii, pentru orice perioadă a zilei și orice tip de epidermă.
- Apă de colonie „Prastara", „Rococo", „Lawenda" etc. cu parfum discret și stabil.
- Lapte de trandafiri.
- Șampoane.
- Rujuri de buze în toate nuanțele și alte preparate cosmetice de calitate superioară și sortiment bogat.

OFERĂ:

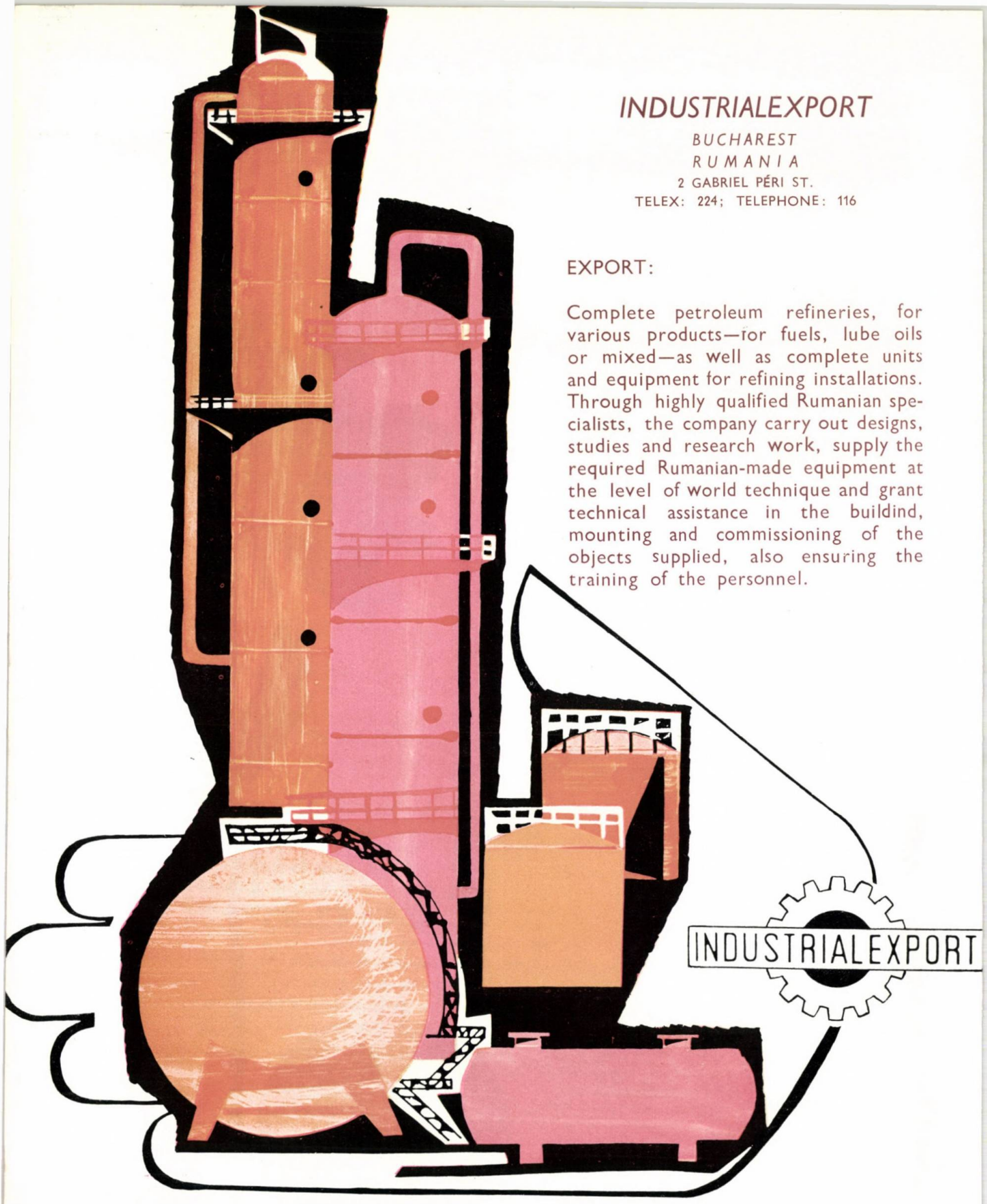
Ciech

Ein- und Ausfuhr von Chemikalien G. m. b. H.
Polen, Warszawa 1, Jasna Str. 12, Postfach 271.

Telegramme:
Ciech Warszawa,
Fernschreiber
81561, 81571, 81591.
Fernruf 269—001.



La cerere se trimit mostre, oferte și prospecte.



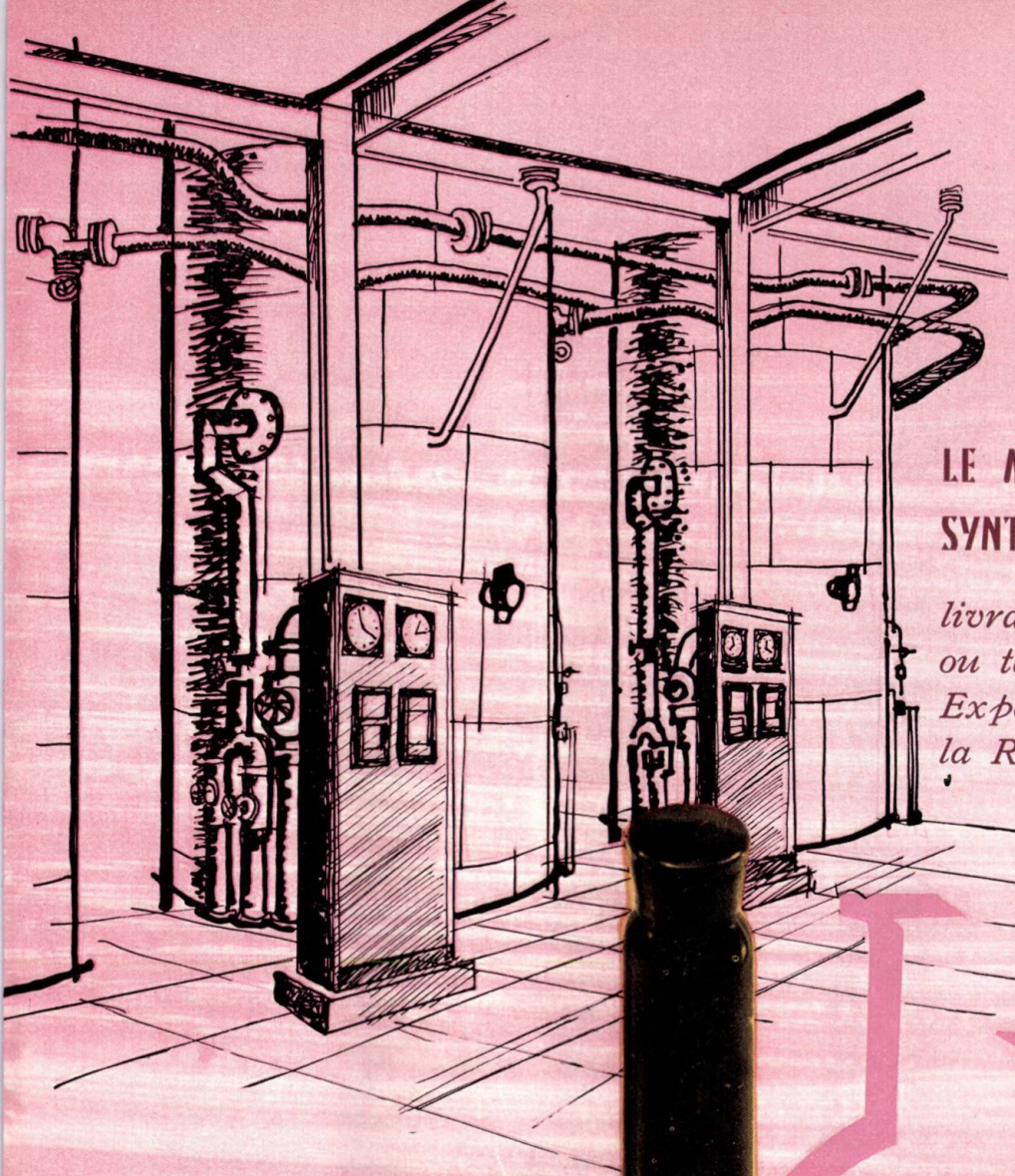
INDUSTRIALEXPORT

BUCHAREST
RUMANIA
2 GABRIEL PÉRI ST.
TELEX: 224; TELEPHONE: 116

EXPORT:

Complete petroleum refineries, for various products—for fuels, lube oils or mixed—as well as complete units and equipment for refining installations. Through highly qualified Rumanian specialists, the company carry out designs, studies and research work, supply the required Rumanian-made equipment at the level of world technique and grant technical assistance in the buildind, mounting and commissioning of the objects supplied, also ensuring the training of the personnel.

INDUSTRIALEXPORT



Un produit chimique d'une grande pureté

LE METHANOL SYNTHÉTIQUE ROUMAIN 99,8°/₀

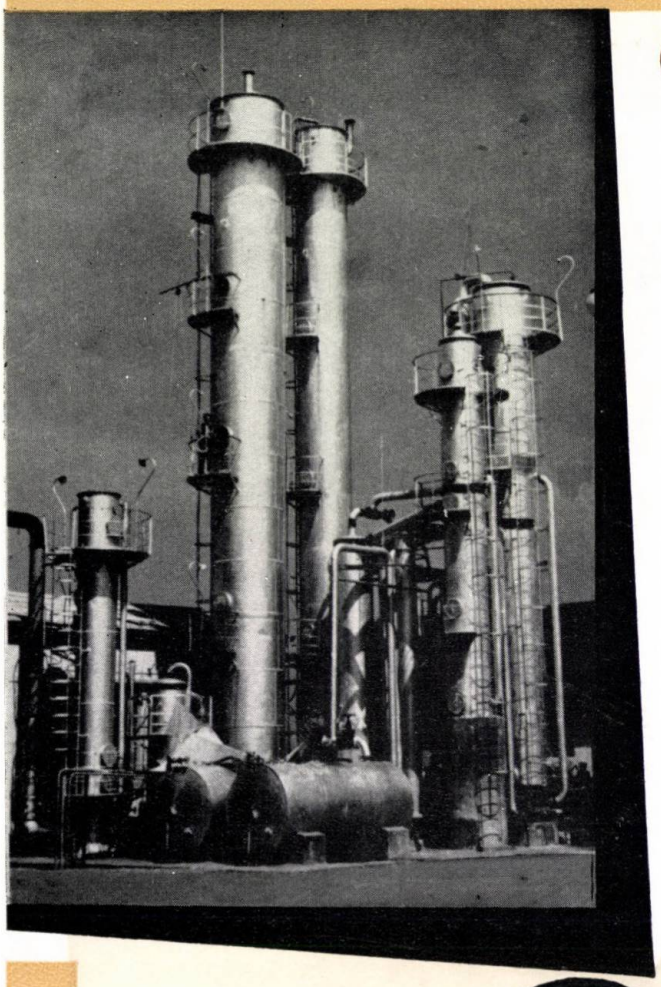
livraisons en cisternes ou tambours métaliques. Exporteur unique pour la Roumanie:

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

BUCAREST, 10, BOULEVARD REPUBLICII TÉLÉPHONE: 16.06.36 TELEX: 215
BOÎTE POSTALE 525 TÉLÉGRAMMES: CHIMIMPORT — BUCAREST

Fabrica Chimică SINTEZA

ORADEA



LIVREAZĂ URMĂTOARELE PRODUSE:

Acid salicilic tehnic 98%, STAS 935—58

Acid salicilic tehnic superior 99,5%, STAS 935—58

Acid salicilic farmaceutic min. 99,5%, M.I.P.C.—N.I. 1980—61 B.P. 58

Acid benzoic tehnic 93%, M.I.P.C.—N.I. 1977—61

Acid benzoic farmaceutic 99,5%, M.I.P.C. — N.I. 1981—61

Benzoat de sodiu farmaceutic, M.I.P.C.—N.I. 1982—61 B.P. 58

Conservant — bun de larg consum, STAS 5176—62

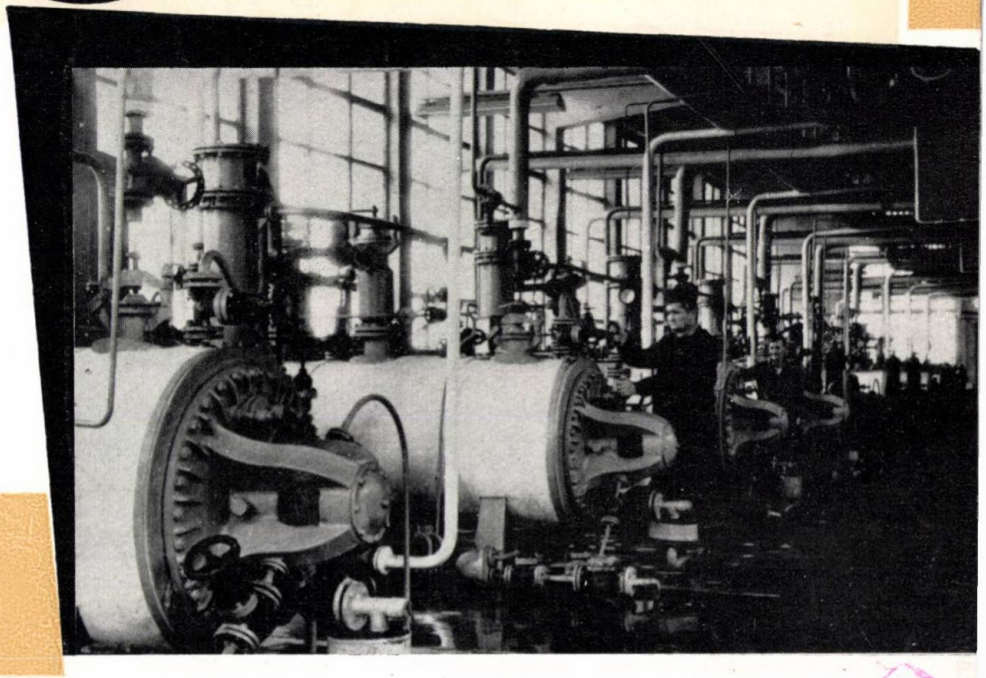
Acid acetil-salicilic 99,5%, M.I.P.C,—N.I. 1979—61 USP XVI

Clorură de etil farm., p.f =12,5°C, M.I.P.C.—N.I. 1983—61

Clorură de etil tehnic, p.f.=12—13°C, M.I.P.C.—N.I. 1976—61

Clorură de metil tehnic, p.f. =—21°C, STAS 4685—55

Acetofenonă, M.I.P.C.—N.I. 1978—61



MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS INTÉZET 1883

PRODUS DE UZINA „Carbosin" COPŞA MICĂ

Negru de fum

CARBONEX

SE CARACTERIZEAZĂ:

PRIN REZISTENŢĂ SUPERIOARĂ
LA RUPTURĂ ŞI ABRAZIUNE
PRIN SUPLEŢE

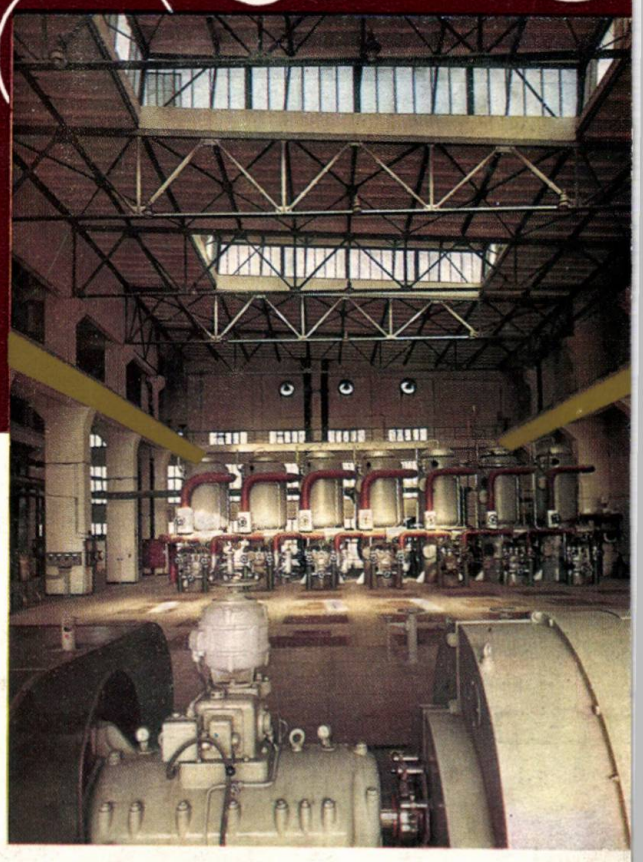
PROPRIETĂŢI:

Suprafaţa specifică, m^2/g	106—110
Adsorbţia de iod, g/100 g	7—10
Indicele de adsorbţie D.P.G., %	9—20
Culoare, °Cabot	92—95
*p*H	4—4,5
Materii volatile, %	5—7
Umiditatea, %	3
Adsorbţia de ulei, $cm^3/100$ g	110—130
Cenuşă, %	0,06
Gritul pe sita cu 15 525 ochiuri/cm^2, %	0,06—0,1

UZINA „CARBOSIN"—COPŞA MICĂ
RAIONUL MEDIAŞ
REGIUNEA BRAŞOV

Uzinele sodice GOVORA

U S G



Sodă calcinată de calitate superioară.

Caracteristici: Na_2CO_3 — 99%
NaCl — 0,70%
Fe_2O_3 — 0,46 g/t

Sodă caustică de calitatea I.

Caracteristici: NaOH — 96,2 %
Na_2CO_3 — 1,94%
NaCl — 1,12%

Producția de sodă calcinată și sodă caustică trebuie să satisfacă cerințele industriei metalurgice, industriei sticlei, industriei de prelucrare a petrolului și industriei ușoare.

CARBONAT DE CALCIU, *folosit ca amendament în agricultură pentru schimbarea pH-ului terenurilor podzolice.*

Caracteristici: $CaCO_3$ — 60%

E 1446

REFERÁLVA

R

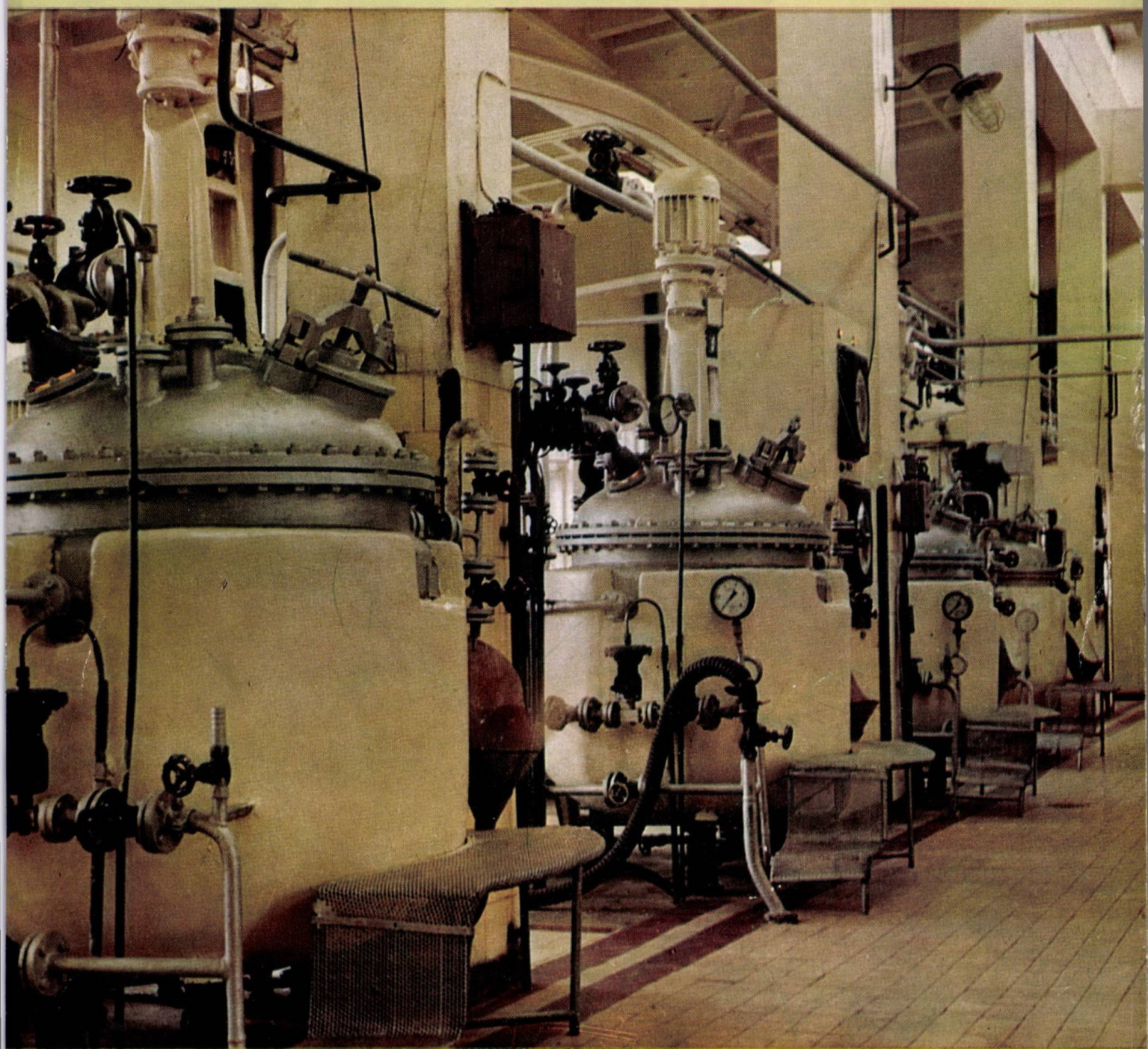
REVISTA DE CHIMIE

11

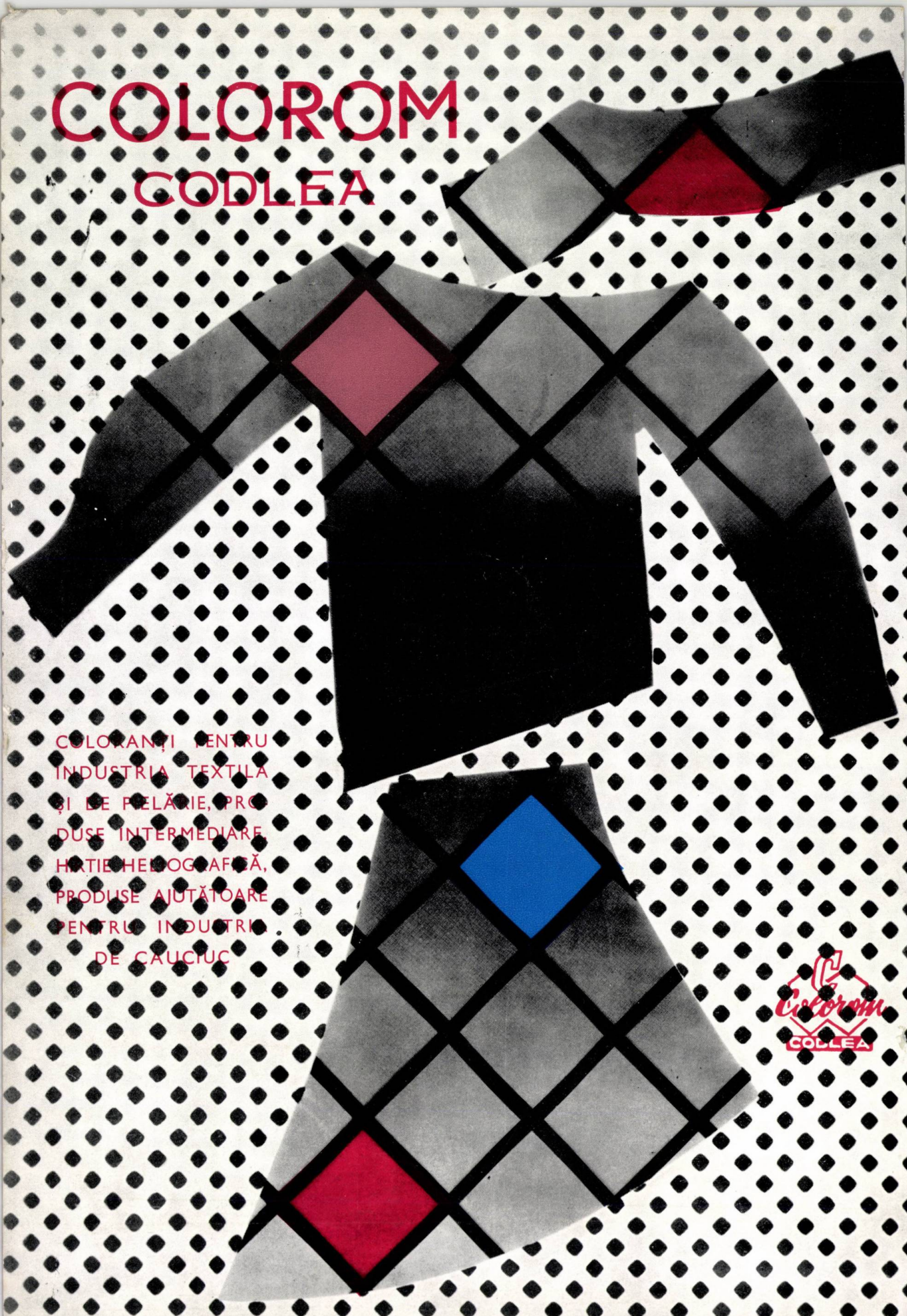
NOIEMBRIE 1964
vol. 15, p. 655 — 712

*

BUCUREȘTI
ROMÂNIA



COLOROM
CODLEA



COLORANȚI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ȘI DE PIELĂRIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HÂRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

Coloromm
CODLEA

OPSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

N. POPOVICI 655—656 — O nouă instalație modernă de acid sulfuric

V. MAVROMATI 657—664 — Contribuții la stabilirea unor caracteristici ale gazelor tehnologice și prafurilor volatile rezultate în procesele pirometalurgice ale uzinelor de metale neferoase din țară

I. MOLDOVAN, D. SĂNDULESCU, Al. Gh. IONESCU și C. RADOVICI 665—667 — Alumina de înaltă puritate pentru catalizatori

I. DULDNER și C. TRABALKA 668—670 — Sinteza acidului fluorhidric anhidru

D. MARCUS și L. CREANGĂ 671—674 — Obținerea sorturilor superioare de diatomit pentru filtrare și umplutură

N. BĂRBULESCU și M. STOICA 675—676 — Sinteza di-(cicloalcanspiro)-2',5'-oxazolidinelor

V. VOINESCU și A. BALOGH 677—678 — Despre acidul α-fenoxipropionilaminoacetic și derivații săi funcționali

R. Z. TUDOSE 679—683 — Studiul intensificării transferului de masă în sistemul lichid-gaz cu ajutorul pulsațiilor

R. RIPAN, M. MARC și V. CORDIȘ 684—685 — Contribuții la dozarea aurului din soluții cianice industriale

A. POP, M. BARBUL și C. BEȘCHEA 686—689 — Determinarea prin cromatografie de repartiție gaz-lichid a naftalinei și a unor metil-naftaline în petroluri și produse dezalchilate

T. IONESCU și I. WEISSMAN 690—691 — Metoda de analiză spectrală cantitativă a zincului pur R1

PROTECȚIA MUNCII

C. LICAREȚ, D. SERBAN și T. VLAD 692—695 — Decontaminarea suprafețelor și obiectelor contaminate cu substanțe redioactive. Echipament de protecție de bumbac. III. Partea experimentală

SCURTE COMUNICĂRI

A. PAVEL 696 — Asupra similitudinii fenomenelor de schimb de căldură în strat fluidizat

A. WOHL și O. RADU 696—698 — Contribuții în calculul coloanelor de rectificare. IV. Discuții cu privire la posibilitatea de înlocuire a curbei de echilibru printr-o dreaptă raportată la componentul mai puțin volatil

D. CEAUȘESCU 699 — Un dispozitiv simplu de pipetare fără aspirare cu gura

W. H. UNTERMAN și T. PACULAR 699 — Dozarea spectrofotometrică a Osmaronului din unguentul Osmatin

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

700—701

CRONICĂ

701—702

INFORMAȚII ECONOMICE

703—704

DOCUMENTARE

705—710

CĂRȚI NOI

711

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Nenițescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

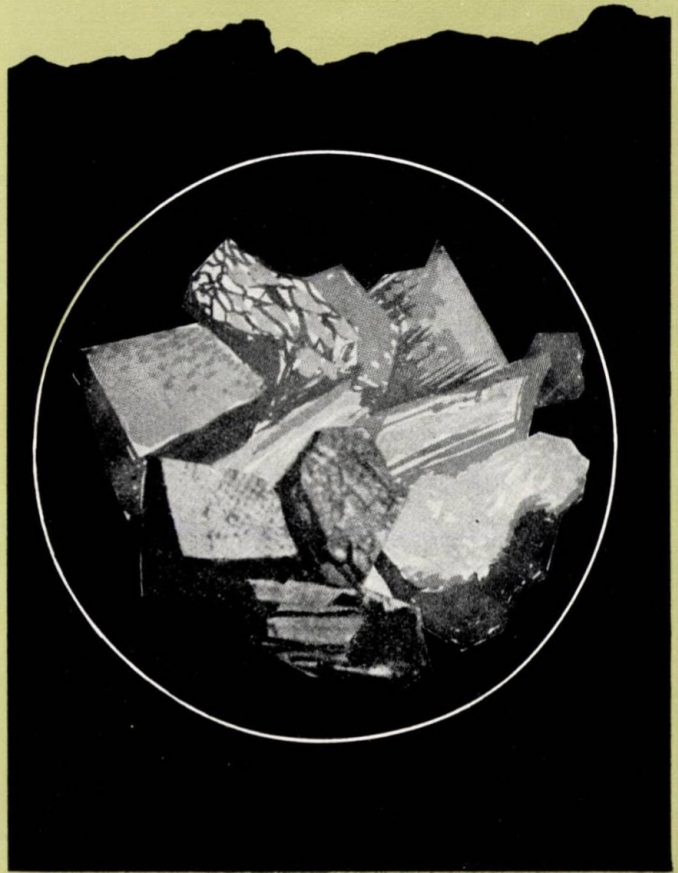
Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la Fabrica de antibiotice-Iași

Our frontcover shows a view of the Antibiotics Factory-Iași

Фото на первой обложке: на Ясском заводе антибиотиков.

GROSSKÖRNIG
HOHER HEIZWERT
MINIMALER FEUCHTIGKEITSGEHALT
MINIMALE RÜCKSTÄNDE

ROMANIA
EXPORTLEMN



Lieferbar gesackt oder lose auf Wunsch des Kunden bietet an:

MEILER UND RETORTENHOLZKOHLE

EXPORTLEMN

RUMÄNIEN, BUKAREST 4, Piața Rosetti; Postfach 80
Telex: 250; Internationaler Fernruf: 243
Drahtanschrift: EXPORTLEMN—Bukarest

* COSTAKOS MUZEUL DOCUMENTELOR ROMÂNEȘTI *

Contents

N. POPOVICI,
The sulphuric acid plant from the Turnu-Măgurele chemical works 655

V. MAVROMATI,
Contributions to the establishment of some characteristics of the technological gases resulting from the pyrometallurgical processes of the rumanian non-ferrous works 657

I. MOLDOVAN, D. SĂNDULESCU, AL. GH. IONESCU and C. RADOVICI,
High-purity alumina for catalysts.. 665

I. DULDNER and C. TRABALKA,
The synthesis of the anhydrous fluorhydric acid 668

D. MARCUS and L. CREANGĂ,
The obtention of high-grade diatomites for filtration and filling..... 671

N. BĂRBULESCU and M. STOICA,
The synthesis of di-(cycloalkane-spyro)-2′,5′-oxazolidines 675

V. VOINESCU and A. BALOGH,
Concerning the α-phenoxipropionylamino-acetic acid and its functional derivatives 677

R. Z. TUDOSE,
Studying the intensification of the mass transfer in the liquid-gas system by means of pulsations 679

R. RIPAN, M. MARCU and V. CORDIȘ,
Contributions to gold determination in industrial cyanic solutions 684

A. POP, M. BARBUL and C. BEȘCHEA,
The determination by gas-liquid distribution chromatography of naphtalene and some methylnaphtalenes in oils and dealkylated products 686

T. IONESCU et I. WEISSMAN,
A method for the quantitative spectral analysis of the pure R1 zinc..... 690

LABOUR PROTECTION

C. LICAREȚ, D. ȘERBAN and T. VLAD,
The decontamination of surfaces and objects contaminated with radioactive substances. Cotton-made protection. III. Experimental part 692

BRIEF REPORTS

A. PAVEL,
Concerning the similitude of heat exchange phenomena in fluidised layer..... 696

A. WOHL and O. RADU,
IV. Discussion concerning the possibility of replacing the equilibrium curve by a straight line refused to the less volatile component 696

D. CEAUȘESCU,
A simple device for pipetting without buccal inspiration 699

W. H. UNTERMAN and T. PACULAR,
The spectrophotometric determination of Osmaron in the Osmatin unguent.. 699

CHRONICLE 700
ECONOMIC NEWS 703
DOCUMENTATION 705
NEW BOOKS 711

N. Popovici: The sulphuric acid plant from the Turnu-Măgurele chemical works.

A new sulphuric acid plant consists of two technological lines of 100,000 tons of H_2SO_4 each, likable to be increased to 300,000 tons per year within a unitary system.

This plant processes floated pyrites by the contact process following a modern technological scheme.

The pyrites are roasted in a kiln with fluidified bed of a capacity of 300 tons per day designed with a combustion heat recovering system, producing 1,2 tons of steam at 40 and 400°C for each ton of pyrite.

The plant is fully mechanized and disposes of a centralized control system with an advanced automation degree ensuring good exploitation conditions in spite of the fact that most of the equipment is set up in the open.

Rev. Chim. 15, 11 p. 655
D.C. 661.251

I. Moldovan, D. Săndulescu, Al. Gh. Ionescu and C. Radovici: High-purity alumina for catalysts.

The obtention of a high-purity alumina by using aluminium isopropoxide as an intermediate has been followed. A simple and economic technological scheme allows to obtain a high-purity aluminium hydrate. The raw materials used are aluminium, isopropylic alcohol (for covering the recovery losses) and very small quantities of CCl_4 and $HgCl_2$.

Rev. Chim. 15, 11, p. 665
D.C. 546.623−31.054: 541.128

I. Duldner and C. Trabalka: The synthesis of the anhydrous fluorhydric acid.

After briefly describing the utilization field and properties of the anhydrous fluorhydric acid and the present stage of the manufacturing processes, the authors provide some data concerning the researches carried out within the "Chimigaz" Mediaș Institute under laboratory and pilot plant conditions.

The working conditions have been established for the continuous and discontinuous system. High conversions of raw materials have been obtained the end product being of very good quality.

Rev. Chim. 15, 11, p. 668
D.C. 546.161.07: 661.487

D. Marcus and L. Creangă: The obtention of high-grade diatomites for filtration and filling.

Some operations connected with indigenous diatomite processing in order to obtain high-grade diatomites for filtration and filling have been investigated. A very advanced purification of diatomites has been achieved by chemical treatment under pressure with sulphuric acid and products with valuable physical properties have thus been obtained.

Important technological improvements have resulted from the application of the method suggested and the autoclavized material has been advantageously processed. The surface treatment with aluminium soaps led to the obtention of products with a high hydrophobization degree.

Rev. Chim. 15, 11, p. 671
D.C. 661.183. 5: 66.067.12

N. Bărbulescu and M. Stoica: The synthesis of di-(cycloalkane-spyro)-2′,5′-oxazolidines.

The synthesis of di-(cyclohexane-spyro)-2′,5′-oxazolidine (XII A) as a representative of oxazolidinic dispyranes is presented for the first time. Di-(cyclohexane-spyro)-2′,5′-oxazolidine (XII A) has been characterized by elementary analysis, picrate and infrared absorption spectrum.

The reduction with $LiAlH_4$ of cyclic cetone cyanhydrines has also been applied obtaining with good yields 1-(hydroxicyclohexyl)-methylamines.

Rev. Chim. 15, 11, p. 675
D.C. 547.787.31.07: 545.823

R. Z. Tudose: Studying the intensification of the mass transfer in the liquid-gas system by means of pulsations.

The possibilities of intensifying the mass transfer in the liquid-gas system by creating pulsations in the gaseous phase have been studied. The researches have been made with highly soluble (NH_3) and hardly soluble (CO_2) gases.

Increased amplitude and frequency resulted in a higher intensification degree. The intensification presents a maximum as a function of frequency. Intensifications of more than 200% have been obtained. The influence of the amplitude and frequency in different phase flowing regimes (Re_g and Re_l) as well as of the apparatus geometry (length and diameter) only depends on the geometry of the apparatus and the flowing regime of the gaseous phase.

Rev. Chim. 15, 11, p. 697
D.C. 532.529.5: 546:171 : 1 : 546.264 − 31:532.517.6

R. Ripan, M. Marcu and V. Cordiș: Contributions to gold determination in industrial cyanic solutions.

A spectrochemical method for gold determination in industrial cyanic solutions is suggested. By combining the extraction of cyangold acid with its absorption on coal a considerable concentration of gold is obtained in the samples to be analysed and all the elements which could disturb the spectral determination are removed. The method allows the determination of gold in industrial cyanic solutions with low gold content. The working field is between $5 \cdot 10^{-7}$ and $3{,}2.10^{-5}$ and the error ±10%.

Rev. Chim. 15, 11, p. 684
D.C. 545.2: 669.213.6

T. Ionescu and I. Weissman: A method for the quantitative spectral analysis of the pure R1 zinc.

The analysis of the pure R1 spectral zinc has been studied by using two excitation sources: APR-3 Zeiss and PS-39.

It is concluded from the determinations carried out that a shorter working time and a higher sensitiveness are obtainable by using the PS-39 generator, the errors still remaining within the limits admitted by the literature data.

Rev. Chim. 15, 11, p. 690
D. C. 546. 47−1: 545. 82

W. H. Unterman and T. Pacular: The spectrophotometric determination of Osmaron in the Osmatin unguent.

The authors have established a spectrophotometric method for the determination of Osmaron in the Osmatin unguent by extraction in ethylene-glycol and spectrophotometry at $\lambda = 272$ mμ.

The influence of the impurities from the excipient which dissolve in ethylene-glycol is eliminated by means of a control consisting of Osmaron free vaseline, which is treated like the sample itself The Osmaron content in the unguent is being established by means of a standard curve.

Rev. Chim. 15, 11, p. 699
D. C. 615. 77: 547. 233: 661.717. 3.

Содержание

Н. ПОПОВИЧ,
Сернокислотная установка на Химическом комбинате в Турну-Мэгуреле 655

В. МАВРОМАТИ,
К вопросу установления характеристики технологического газа и летучей пыли, возникающей в пирометаллургических процессах румынских заводов цветной металлургии 657

И. МОЛДОВАН, Д. САНДУЛЕСКУ, А. Г. ИОНЕСКУ и К. РАДОВИЧ,
Глинозём высокой чистоты для катализаторов 665

И. ДУЛЬДНЕР и К. ТРАБАЛКА,
Синтез безводной фтористоводородной кислоты 668

Д. МАРКУС и Л. КРЯНГА,
Получение высокосортного диатомита для фильтрации и насадки. 671

Н. БАРБУЛЕСКУ и М. СТОЙКА,
Синтез ди -(циклоалкан-спиро)-2', 5' -оксазолидинов 675

В. ВОЙНЕСКУ и А. БАЛОГ,
О α-феноксипропиониламино-уксусной кислоте и ее функциональных производных 677

Р. З. ТУДОСЕ,
Изучение интенсификации массопередачи в системе жидкость-газ, с помощью пульсаций. 679

Р. РИПАН, М. МАРКУ и В. КОРДИШ,
Об определении золота в промышленных цианистых растворах. 684

А. ПОП, М БАРБУЛ и К. БЕШКЯ,
Определение нафталина и ряда метил-нафталинов в нефтях и дезалкилированных продуктах газожидкостной распределительной хроматографией 686

Т. ИОНЕСКУ и И. ВАЙССМАН,
Количественный спектральный аналитический метод определения чистого цинка R1. 690

ОХРАНА ТРУДА

К. ЛИКАРЕЦ, Д. ШЕРБАН и Т. ВЛАД,
Обеззараживание поверхностей и предметов, зараженных радиоактивными веществами. Хлопчатобумажная спецодежда. III. Экспериментальная часть 692

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. ПАВЕЛ,
О тождественности теплообменных явлений в кипящем слое 696

А. ВОЛЬ и О. РАДУ,
IV. Дискуссии в связи с возможностью замены кривой равновесия прямой, относимой к наименее летучему компоненту 696

В. Х. УНТЕРМАН и Т. ПАКУЛАР
Спектрофотометрическое определение Осмарона в мази Осматин 699

Д. ЧАУШЕСКУ,
Несложное отсосное приспособление без отсасывания ртом 699

ХРОНИКА 700

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 703

ДОКУМЕНТАЦИЯ 705

НОВЫЕ КНИГИ 711

Н. Попович: **Сернокислотная установка на химическом комбинате в Турну-Мэгуреле.**

Новая сернокислотная установка состоит из двух технологических поточных линий, мощностью по 100.000 т/год, с возможностью увеличения до 300.000 т/год. Вся установка сооружена в виде единого ансамбля.

На этой установке флотированный пирит вырабатывается контактным способом по новейшей технологической схеме.

Обжиг пирита осуществляется в печи с разжиженным слоем, мощностью 300 т/сутки, располагающей рекуперационной системой топочного тепла, производящей на каждую тонну пирита 1,2 т пара с температурой 40° и 400°С.

Установка полностью механизирована и оснащена централизованной, высокоавтоматизированной контрольной системой, обеспечивая эксплуатацию в надлежащих условиях, несмотря на ее размещение под открытым небом.

Rev. Chim. **15**, 11. p. 655
Д.К. 621.251

И. Молдован, Д. Сандулеску, А. Г. Ионеску, К. Радович: **Глинозём высокой чистоты для катализаторов.**

Цель настоящей работы — получение высокочистого глинозема путем применения в качестве промежуточного продукта изопропокиси алюминия. С помощью несложной и экономичной схемы можно получить высокочистый гидрат алюминия. В качестве сырья использовались: алюминий, изопропиловый спирт (для покрытия рекуперационных потерь) и весьма малые количества CCl_4 и $HgCl_2$.

Rev. Chim. **15**, 11, p. 665
Д.К. 546.623–31.054: 541.128

И. Дульднер и К. Трабалка: **Синтез безводной фтористоводородной кислоты.**

После краткого описания области применения безводной фторитоводородной кислоты и ее свойств, а также современного уровня способов производства, приводятся данные относительно исследований, проведенных Институтом ХИМИГАЗ в Медиаше, как в лабораторной фазе, так и на опытной установке.

Были установлены условия для периодической и непрерывной работы. Осуществлена высокая степень конверсии сырья и получен высококачественный конечный продукт.

Rev. Chim. **15**, 11, p. 668
Д.К. 546.161.07: 661.487

Д. Маркус Л. Крянга: **Получение высокосортного диатомита для фильтрации и насадки.**

Исследован ряд операций переработки румынских диатомитов в целях получения высококачественного продукта для фильтрации и насадочных материалов.

Благодаря химической обработке под давлением при помощи серной кислоты, достигнута весьма высокая степень очистки диатомитов, причем получены продукты с ценными физическими свойствами.

В результате освоения принятого метода, достигается существенное улучшение технологического процесса, поскольку автоклавизированный материал перерабатывается в выгодных условиях.

Поверхностная обработка алюминиевыми мылами привела к получению высокогидрофобных продуктов.

Rev. Chim. **15**, 11, p. 671
Д.К. 661.183.5: 66.067.12

Н. Барбулеску и М. Стойка: **Синтез ди- (циклоалкан-спиро)- 2', 5' -оксазолидинов.**

В работе впервые описывается синтез ди-(циклогексан-спиро)-2', 5'-оксазолидина XII A, — представителя оксазолидиновых диспиранов. Ди -(циклогексан-спиро) — 2', 5' -оксазолидин XII A был охарактеризован элементарным анализом, пикратом и инфракрасным спектром поглощения.

Кроме того, применено восстановление циангидринов циклических кетонов, с помощью $LiAlH_4$, причем получаются с хорошим выходом I—-(гидроксициклогексил)-метиламины.

Rev. Chim. **15**, 11, p. 675
Д.К. 547.787.31.07: 545.823

Р. З. Тудосе: **Изучение интенсификации массопередачи в системе жидкость-газ с помощью пульсаций.**

Изучены возможности интенсификации массопередачи в системе жидкость-газ посредством создания пульсации в газовой фазе. Исследования проводились с легко растворимыми (NH_3) и труднорастворимыми (CO_2) газами. Рост амплитуды и частоты пульсаций ведет к повышению степени интенсификации. В зависимости от частоты интенсификация дает максимум. При этом получена интенсификация, превышающая 200%.

Кроме того, изучались влияние амплитуды и частоты при различных режимах течения фаз (Re_2 и Re_1), а также влияние геометрических размеров аппарата (длина и диаметр). Максимум интенсификации зависит только от геометрии аппарата и режима течения жидкой фазы.

Rev. Chim. **15**, 11, p. 679
Д.К. 532.529.5: 546:171.1: 546.264–31: 532.517.6

Р. Рипан, Н. Марку и В. Кордиш: **Об определении золота в промышленных цианистых растворах.**

Предлагается спектрохимический метод определения золота в цианистых промышленных растворах. Комбинируя извлечение цианзолотой кислоты с адсорбцией последней на угле, достигается значительная концентрация золота в анализируемых образцах. Кроме того, удаляются все элементы, которые могут препятствовать спектральному определению. Метод позволяет определять золото в промышленных цианистых растворах с небольшим содержанием золота. Интервал работы находится в пределах от $5{,}10^{-7}$ — $3{,}2.10^{-5}$. Погрешность метода + 10%.

Rev. Chim. **15**, 11, p. 684
Д.К. 545.2: 669.213.6

Т. Ионеску и И Вайссман: **Количественный спектральный аналитический метод определения чистого цинка R1.**

В настоящей статье рассматривается спектральный анализ чистого цинка R1, с использованием двух источников возбуждения: APR3-Цейсс и PS-39.

В результате проведенных определений делается вывод, что при использовании генератора PS-39 можно сократить время работы с одновременным повышением чувствительности, причем ошибки не превышают допускаемые литературой погрешности.

Rev. Chim. **15**, 11, p. 690
Д. К. 546. 47–1: 545. 82

В. Х. Унтерман и Т. Пакулар: **Спектрофотометрическое определение Осмарона в мази Осматин.**

Авторы разработали спектрофотометрический метод определения Осмарона в мази Осматин, путем его экстракции в этиленгликоле и спектрофотометрированием при $\lambda = 272$ mμ.

Влияние примесей в инертном растворителе, растворяющихся в этиленгликоле, устраняется с помощью контрольного вещества, состоящего из вазелина без Осмарона, подвергаемого такой же обработке, как и образец мази. Содержание Осмарона в мази определяется с помощью стандартной кривой.

Rev. Chim. **15**, 11, p. 699
Д. К. 615. 77: 547. 233: 661. 717. 3

Inhalt

N. POPOVICI,
Die Schwefelsäureanlage im Chemischen Kombinat Turnu-Măgurele..... 655

V. MAVROMATI,
Beiträge zur Festlegung der Charakteristiken der technologischen Gase und des flüchtigen Staubes aus den pyrometallurgischen Prozessen der inländischen Nichteisenmetallwerke 657

I. MOLDOVAN, D. SĂNDULESCU, AL. GH. IONESCU und C. RADOVICI,
Hochreines Aluminiumoxyd für Katalysatoren 665

I. DULDNER und C. TRABALKA,
Die Synthese von wasserfreiem Fluorwasserstoff 668

D. MARCUS und L. CREANGĂ,
Die Erzeugung von hochwertigen Diatomit-Sorten für Filtrierzwecke und Füllstoffe 671

N. BĂRBULESCU und M. STOICA,
Die Synthese der Di-(cycloalkan-spiro)-2′,5′-oxazolidine 675

V. VOINESCU und A. BALOGH,
Über die α-Phenoxypropionylamino-Essigsäure und ihre funktionellen Derivate 677

R. Z. TUDOSE,
Das Studium der Intensivierung des Massenübertrages im System flüssig-Gas mit Hilfe der Pulsationen 679

R. RIPAN, M. MARCU und V. CORDIŞ,
Beiträge zur Bestimmung von Gold in technischen cyanhaltigen Lösungen 684

A. POP, M. BARBUL und C. BEŞCHEA,
Die Bestimmung von Naphtalin und Methylnaphtalinen in Erdölen und entalkylierten Produkten durch Verteilungschromatographie Gas-flüssig 686

T. IONESCU und I. WEISSMAN,
Eine quantitative spektrographische Methode zur Bestimmung von reinem Zink R1. 690

ARBEITSSCHUTZ

C. LICARET, D. ŞERBAN und T. VLAD,
Die Entseuchung von mit radioaktiven Substanzen verseuchten Oberflächen und Gegenständen. Baumwoll-Schutzkleidung. III. Experimenteller Teil 692

KURZREFERATE

A. PAVEL,
Über die Ähnlichkeit der Wärmeaustausch-Phänomene in der Wirbelschicht.... 696

A. WOHL und O. RADU,
IV. Betrachtungen über die Ersatzmöglichkeit der Gleichgewichtskurve durch eine, auf die Komponente mit minderer Flüchtigkeit sich beziehende Gerade..... 696

D. CEAUŞESCU,
Eine einfache Pipettierungsvorrichtung ohne Mundeinsaugung 699

W. H. UNTERMAN und T. PACULAR,
Die spektrophotometrische Bestimmung von Osmaron in der Salbe Osmatin.... 699

CHRONIK 700
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 703
DOKUMENTIERUNG 705
NEUE BÜCHER 711

N. Popovici: **Die Schwefelsäureanlage im Chemischen Kombinat Turnu-Măgurele.**

Die neue Schwefelsäureanlage besteht aus zwei technologischen Linien von je 100 000 Jato H_2SO_4 mit Vergrösserungsmöglichkeiten bis auf 300 000 Jato. Die Anlage verarbeitet flotierte Pyriten nach dem Kontaktverfahren auf Grund eines modernen technologischen Schemas.

Die Pyriten werden in einem Wirbelschichtofen mit einer Leistung von 300 Tato geröstet. Der Ofen ist mit einem System zur Zurückgewinnung der Röstwärme versehen und ermöglicht eine Dampfproduktion bis 40 und 400°C von 1,2 Tonnen pro Tonne Pyrit. Die Anlage ist vollmechanisiert und mit einem zentralen Kontrollsystem von weitgehendem Automatsierungsgrad versehen, welches gute Betriebsbedingungen sichert, obwohl die Anlage grösstenteils im Freien gebaut ist.

Rev. Chim. **15**, 11, S. 655
D.K. 661.251

I. Moldovan, D. Săndulescu, Al. Gh. Ionescu und C. Radovici: **Hochreines Aluminiumoxyd für Katalysatoren.**

Die Verfasser untersuchten die Erzeugung von hochreinem Aluminiumoxyd durch die Anwendung von Aluminiumisopropoxyd als Zwischenprodukt. Auf Grund eines einfachen und wirtschaftlich vorteilhaften technologischen Schemas, erhält man hochreines Aluminiumhydrat. Die verwendeten Rohstoffe sind: Aluminium, Isopropylalkohol (zwecks Deckung der Rückgewinnungsverluste) und sehr kleine Mengen von Tetrachlorkohlenstoff und Quecksilberchlorid.

Rev. Chim. **15**, 11, S. 665
D.K. 546.623−31.054 : 541.128

I. Duldner und C. Trabalka: **Die Synthese von wasserfreiem Fluorwasserstoff.**

Nach einer kurzen Zusammenfassung der Angaben über die Anwendungsgebiete, die Eigenschaften und der gegenwärtigen Lage der Herstellungsverfahren für wasserfreien Fluorwasserstoff, werden die Ergebnisse der im Institut „Chimigaz"−Mediaş durchgeführten Forschungsarbeiten (Labor und Versuchsanlage) dargelegt.

Es werden die Arbeitsbedingungen sowohl für das diskontinuierliche als auch für das kontinuierliche Verfahren festgelegt. Die Verfasser erzielten hohe Konversionsgrade der Rohstoffe und ein hochwertiges Endprodukt.

Rev. Chim. **15**, 11, S. 668
D.K. 546.161.07 : 661.487

D. Marcus und L. Creangă: **Die Erzeugung von hochwertigen Diatomit-Sorten für Filtrierzwecke und Füllstoffe.**

Es wurden einige Vorgänge der Verarbeitung inländischer Diatomite zwecks Erzeugung von hochwertigen Sorten für Filtrierzwecke und Füllstoffe untersucht.

Durch chemische Druckbearbeitung mit Schwefelsäure wurde eine fortgeschrittene Reinigung der Diatomite erreicht und Produkte mit wertvollen physikalischen Eigenschaften erhalten. Die angewandte Methode führt zu bedeutenden technologischen Vervollkommungen und das autoklavisierte Material lässt sich vorteilhaft verarbeiten. Die Oberflächenbehandlung mit Aluminiumseifen führt zu Produkten mit hohem Hydrophobisierungsgrad.

Rev. Chim. **15**, 11, S. 671
D.K. 661.183.5 : 66.067.12

N. Bărbulescu und M. Stoica: **Die Synthese der Di-(cycloalkan-spiro)-2′,5′-oxazolidine.**

Im Artikel wird erstmalig die Synthese des Di-(cyclohexan-spiro)-2′,5′-oxazolidins (XII A) als Vertreter der Oxazolidindispirane dargelegt. Das Produkt wurde durch Elementaranalyse, Pikrat und Infrarotabsorptionsspektrum charakterisiert.

Desgleichen wurde mit guter Ausbeute 1-(Hydroxycyclohexyl)-Methylamine durch die Reduktion der Cyanhydrine der cyclischen Ketone mit $LiAlH_4$ hergestellt.

Rev. Chim. **15**, 11, S. 675
D.K. 547.787.31.07 : 545.823

R. Z. Tudose: **Das Studium der Intensivierung des Massenübertrages im System flüssig-Gas mit Hilfe der Pulsationen.**

Es wurden die Intensivierungsmöglichkeiten des Massenübertrages im System flüssig-Gas durch Pulsationen in gasförmigem Medium untersucht. Die Forschungsarbeiten wurden mit leicht löslichen Gasen (NH_3) und schwer löslichen Gasen (CO_2) durchgeführt. Man konnte einen vergrösserten Intensivierungsgrad durch die Erhöhung der Schwingweite und Pulsationsfrequenz beobachten. Die Intensivierung erreicht ein Maximum in Abhängigkeit von der Frequenz. Es wurden Intensivierungen von über 200% erzielt.

Gleichzeitig untersuchte der Verfasser den Einfluss der Schwingweite und Frequenz auf die verschiedenen Fliessvorgänge der Phasen (Re_g und Re_l), als auch den Einfluss der Geometrie des Apparates (Länge und Durchmesser). Die maximale Intensivierung ist nur von der Geometrie des Apparates und dem Fliessregime der gasförmigen Phase bedingt.

Rev. Chim. **15**, 11, S. 679
D.K. 532.529.5 : 546 : 171.1 : 546.264−31 : 532.517.6

R. Ripan, M. Marcu und V. Cordiş: **Beiträge zur Bestimmung von Gold in technischen cyanhaltigen Lösungen.**

Es wird eine spektrochemische Methode zur Bestimmung von Gold in technischen cyanhaltigen Lösungen vorgeschlagen. Durch Vereinigung der Extraktion der Cyanaursäure mit ihrer Absorption auf Kohle erreichte man eine erhebliche Konzentrierung des Goldes in den zu analysierenden Proben; gleichfalls konnte man sämtliche Elemente, die die Spektralbestimmung stören, entfernen. Die Methode ermöglicht die Bestimmung von Gold in technischen cyanhaltigen Lösungen mit geringem Goldgehalt. Die Arbeitskonzentration liegt zwischen $5.10^{-7} - 3{,}2.10^{-5}$, der Fehler beträgt ±10%.

Rev. Chim. **15**, 11, S. 684
D.K. 545.2 : 669.213.6

T. Ionescu und I. Weissman: **Eine quantitative spektrographische Methode zur Bestimmung von reinem Zink R1.**

Im Artikel wurde die Bestimmung des spektralreinen Zinks R1 unter Anwendung von zwei Anregungsquellen: APR-3 Zeiss und PS-39, dargelegt.

Auf Grund der durchgeführten Bestimmungen, kamen die Verfasser zum Schluss, dass die Anwendung des Generators PS-39 eine geringere Arbeitsdauer und eine erhöhte Empfindlichkeit sichert; die Fehler bleiben in den von der Litteratur vorgeschriebenen Grenzen.

Rev. Chim. **15**, 11, S. 690
D. K. 546. 47 − 1 : 545. 82

W. H. Unterman und T. Pacular: **Die spektrophotometrische Bestimmung von Osmaron in der Salbe Osmatin.**

Die Verfasser haben eine spektrophotometrische Bestimmungsmethode für Osmaron in der Salbe Osmatin ausgearbeitet, die auf der Extraktion in Äthylenglykol und Spektrophotometrierung bei $\lambda = 272$ mμ beruht.

Der Einfluss der Verunreinigungen im Excipiens, welche in Äthylenglykol löslich sind wird mit Hilfe einer Blindprobe aus Osmaron-freiem Vaselin, welche genau wie die zu bestimmende Probe behandelt wird, vermieden. Der Osmarongehalt in der Salbe wird mittels einer Eichkurve bestimmt.

Rev. Chim. **15**, 11, S. 699
D. K. 615. 77 : 547. 233 : 661. 717. 3

Sommaire

N. POPOVICI,
L'installation d'acide sulfurique du Combinat Chimique de Turnu-Măgurele 655

V. MAVROMATI,
Contribution à la détermination de certaines caractéristiques des gaz technologiques et des poussières volatiles résultant des processus pyrométallurgiques des usines de métaux non-ferreux du pays 657

I. MOLDOVAN, D. SĂNDULESCU, AL. GH. IONESCU et C. RADOVICI,
Alumine à haut degré de pureté pour catalyseurs 665

I. DULDNER et C. TRABALKA,
Synthèse de l'acide fluorhydrique anhydre 668

D. MARCUS et L. CREANGĂ,
Obtention de types de diatomite de qualité supérieure pour la filtration et les charges 671

N. BĂRBULESCU et M. STOICA,
Synthèse des di-(cycloalcane-spiro)-2',5'-oxasolidines 675

V. VOINESCU et A. BALOGH,
L'acide α-phénoxypropionylamino-acétique et ses dérivés fonctionnels 677

R. Z. TUDOSE,
Étude de l'intensification du transfert de masse dans le système liquide-gaz, à l'aide de pulsations 679

R. RIPAN, M. MARCU et V. CORDIȘ,
Contribution au dosage de l'or dans les solutions cyaniques industrielles 684

A. POP, M. BARBUL et C. BEȘCHEA,
La détermination par répartition gaz-liquide de la naphtaline et de certaines méthylnaphtalines dans les pétroles et les produits désalkylés 686

T. IONESCU et I. WEISSMAN,
La méthode d'analyse spectrale quantitative du zinc pur R1 690

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

C. LICAREȚ, D. ȘERBAN et T. VLAD,
Décontamination des surfaces et des objets contaminés par des substances radioactives. Equipement de protection en coton. III. Partie expérimentale 692

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. PAVEL,
Sur la similitude des phénomènes d'échange de chaleur en couche fluidisée 696

A. WOHL et O. RADU,
IV. Discussion concernant la possibilité de remplacer la courbe d'équilibre par une droite rapportée au composant moins volatile 696

D. CEAUȘESCU,
Un dispositif simple pour le pippetage sans aspiration buccale 699

W. H. UNTERMAN et T. PACULAR,
Le dosage spectrophotométrique de l'Osmaron dans l'onguent Osmatin 699

CHRONIQUE..... 700
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 703
DOCUMENTATION..... 705
LIVRES NOUVEAUX..... 711

de la intocmirea studiului de proiectare
la punerea în exploatare a tuturor
instalatiilor pentru unități separate
sau ansamble complete de uzine

PENTRU FABRICAREA AMONIACULUI ȘI A INGRĂȘĂMINTELOR AZOTOASE

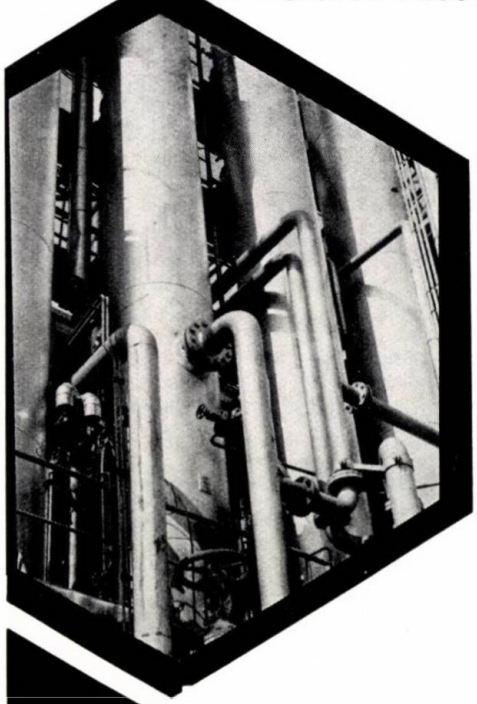
LA GRANDE PAROISSE
pune la dispoziția dumneavoastră

PROCEDEELE SALE MODERNE

pentru
prepararea gazelor de sinteză
sinteza amoniacului
fabricarea acidului nitric

EXPERIENȚA SA

DE REALIZATOR ȘI UTILIZATOR AL ACESTOR PROCEDEE



société chimique de LA GRANDE PAROISSE
AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES
8, RUE COGNACQ-JAY, PARIS 7e, INV. 44-30

The VIIIth International Congress of Soil Science

The works of the VIIIth International Congress of Soil Science were held in Bucharest from August 30 to September 9, 1964. They were attended by more than 1,200 scientists from 66 countries from all the continents as well as by representatives of the F.A.O., U.N.E.S.C.O. and the Atomic Energy International Agency.

On the occasion of the solemn opening meeting, the President of the State Council of the Rumanian People's Republic, Gheorghe Gheorghiu-Dej warmly welcomed on behalf of the State Council and the Government of the R.P.R. the eminent representatives of soil science from all over the world assembled at this important congress.

The speaker emphasized the fact that the VIIIth International Congress of Soil Science represents by the ampleness of the participation and the importance of the problems discussed an important scientific manifestation, an outstanding contribution to the development of science in the interest of the whole humanity.

The next speakers were Prof. Nicolae Cernescu, Member of the R.P.R. Academy, President of the International Association of Soil Science, Prof. Gh. Ionescu Siseşti, Member of the R. P. R. Academy, on behalf of the Rumanian scientists, Prof. Dr. Richard Bradfield from Ithaca – New York University, former President of the I.A.S.S., and Prof. Dr. F.A. van Baren, Secretary General of the I.A.S.S., who presented a report on the activity of the Association during the 1960–1964 period.

The plenary evening meeting of August 31 was devoted to the presentation of the projected world soil map. In connection with this project, reports were presented by Prof. Dr. V. A. Kovda, Director of the U.N.E.S.C.O. Natural Science Department, Dr. L. Brahao, Head of the F.A.O. World Soil Resources Office, Dr. R. Dudal, F.A.O. specialist, Prof. Dr. van Baren, Secretary General of the International Association of Soil Science.

During the following days, the works of the Congress took place within the 7 following specialized commissions:

I. Soil Physics, headed by L. D. Baver (U.S.A.)
II. Soil Chemistry, headed by W. Flaig (German Federal Republic)
III. Soil Biology, headed by H. L. Jensen (Danemark)
IV. Soil Fertility and Plant Nutrition, headed by Y. Ishizuka (Japan)
V. Soil Genesis, Classification and Mapping, headed by G. Aubert (France)
VI. Soil Technology, headed by R. M. Hagan (U.S.A.)
VII. Soil Mineralogy, headed by T. Sado (Japan)

Within the Commission I – Soil Physics – nearly 70 reports were presented versus 43 presented at the preceding Congress held in Madison (U.S.A.). Manifold aspects of the research activity in the field of soil physics have been analysed in these papers. Particularly valuable were the discussions relating to "Water movement in saturated and unsaturated soils" and "The theoretical limits and practical viewpoints in choosing the irrigation periods" in which participated many specialists from Italy, the U.S.A., Rumania, India, Czechoslovakia, the German Democratic Republic, Israel, Australia and Argentine.

The 73 reports presented within the Commission II – Soil Chemistry – were grouped around the following seven main themes:

– New investigation methods in soil chemistry. In this connection, the report of the Rumanian research workers Elena and Gh. Gîţă concerning the separation and determination of free sesquioxides in soil and sediments has been followed with high interest.

– Humus chemistry (investigation methods, dynamics, organic-mineral complexes). Valuable contributions to a better knowledge of the investigation methods of organic substances in soil have been provided by many reports. The necessity and ways in which the specialized institutes should be endowed with modern equipment for further advances in humus investigations are pointed out.

– Definite chemical combinations in soil. The reports paid particular attention to phosphorus fixation in soil.
– Ion sorption and desorption, balance and distribution of mobile ions.
– Soil solutions.
– Saline and alkaline soil chemistry.
– Soil genesis chemistry.

A number of 74 reports grouped around the following 7 main themes as well as an opening report concerning some aspects of hydrogen metabolism in soil have been presented within the Commission III – Soil Biology:

– Micro- and macroorganisms in different types of soil and their investigation methods.
– Influence of the environmental factors on soil micro- and macropopulations.
– The activity of soil organisms and the possibilities of directing it.
– Effects of pesticide residues and their changes occurring in the soil.
– Interaction between soil microorganisms and superior plants.
– Nature of effects of biological fertilizers.
– Interrelationships of soil microflora and fauna.

The biochemical problems of plant nutrition as related to metabolic processes have been discussed within a special symposium, where 25 reports grouped by the following themes have been presented:

– The metabolism of the primary assimilation of nutritive elements in the absorbing root zone.
– The role of soil substances in the radicular nutrition and plant metabolism.
– The interaction of photosynthesis and radicular nutrition.

The greatest number of reports (153) have been presented within the Commission IV dealing with Soil Fertility and Plant Nutrition. The main themes discussed were the following:

– Chemical and biochemical determination methods of the nutritive elements in soils belonging to different genetical types. The assimilable phosphorus determination methods roused particular interest.

– The efficiency of fertilizers applied under irrigation and non-irrigation conditions on genetically different types of soils.

– The effectiveness of different fertilizing systems with organic, mineral or organic-mineral fertilizers on genetically different types of soils. This theme was discussed in 24 reports which provided valuable information concerning the practical results obtained by the research workers from Bulgaria, Austria, Hungary, France, Lebanon,

Rumania, the U.S.A., Israel, the U.S.S.R., Yugoslavia, the German Democratic Republic, the Phillipines and the German Federal Republic.

— The influence of soil and subsoil conditions (moisture, aeration, soil solution concentration, etc.) on plant growth and especially on the assimilation of nutritive substances (42 reports).

— The efficiency of microelements, magnesium and other secondary nutritive elements applied as fertilizers in relation to soil conditions.

This problem was discussed in 21 reports with special reference to the effect of boron, zinc, copper, sulphur, molybdenum and cobalt applications to different crops on various soils.

— Phosphorus chemistry and biochemistry in plant nutrition and soil. The reports mainly concerned the phosphorus fixation mode and some new methods of establishing the nutritive elements requirements of plants as related to their availability in the soil.

— The role of the organic substance in soil fertility and productivity.

— Nitrogen losses in soils. The problems discussed included the nitrogen economy in the soil-plant system, nitrogen losses in soil determined by means of the ^{15}N isotope, methods of controlling the nitric fertilizer losses in soils, changes underwent by such fertilizers in soil and their assimilation by plants, etc.

The papers presented within the Commission V — Soil Genesis, Classification and Mapping — were centered on the following themes:

— Soil classification.
— Soil mapping in different countries.
— South-Eastern European soils.
— Investigation methods of cultivated soils.
— Genesis and characteristics of desert and semidesert soils.
— Genesis and characteristics of steppe soils.
— Genesis and characteristics of forest soils.
— Genesis and characteristics of soils in mountainous and cold areas.
— Soil formation processes and their relations with the biological activity.
— Genesis and characteristics of vertisoils.
— Soil classification and mapping as related to irrigation works.
— Genesis and characteristics of mediterranean and subtropical soils.
— Genesis and characteristics of tropical soils.
— Genesis and characteristics of hydromorphic, underwater, alluvial, saline and alkaline soils.
— Soils formed on different rocks.

The Commission VI — Soil Technology — mainly dealt with the following themes:

— Practical methods for the quantitative estimation of different factors connected with soil erosion processes.
— Theoretical substantiation and practical viewpoints of irrigation timing and water balance in soil.
— The water regime in exceedingly moist soils and the ways of improving it.
— The influence of fertilizer and amendment application depth on soil properties and plant rooting.
— Tillage problems as related to the physical properties of soils.
— The influence of irrigation and other factors on salt regime in soils.
— New improvement and utilization ways of regions with irrigated and nonirrigated saline and alkaline soils.

Particularly interesting have been the papers of Prof. R. Hagan (U.S.A.) and Prof. Shmuelli (Israel) which explained the way of establishing the optimum timing of irrigation as related to the aspect of plants. Both papers described methods and suggested solutions considered of outstanding interest. It has been stressed for instance that the plants are affected by drought before exteriorizing this state. Watering should therefore be applied before the initiation of leaf wilting.

Two valuable papers have also been presented by L. D. Baner (U.S.A.) and J. W. Holmes (Australia). These two scientists have conducted interesting experiments concerning the water movement in soil by means of the neutron method.

The works of Commission VII — Soil Mineralogy — were grouped around the following themes:

— Genesis and changes underwent by the minerals in the soil.
— Clay minerals specific to the different types of pedogenetical processes.
— The physical and chemical properties of soils as influenced by the nature of minerals.

★

During the Congress, an exhibition has been organized in the Great Hall of the R.P.R. Palace. The exhibits presented some aspects of Rumanian soils, agriculture and forestry as well as different maps, diagrams and publications from Rumania, F.A.O. and the following countries: France, Israel, Japan, Marocco, Holland, Portugal, Bulgaria, the German Democratic Republic, the German Federal Republic, Spain, U.S.A.

The participants had also the opportunity of visiting the Dendrological Park in Snagov, the Research Institute for Cereals and Technical Plants in Fundulea, the Central Institute for Agricultural Research in Bucharest as well as different experimental fields, state and collective farms.

The discussions held in connection with the papers on the occasion of the visits paid to the research institutes and experimental fields represented fruitful exchanges of experience and scientific information between prominent soil science experts from all the continents. All these scientific contacts have been a valuable contribution to the development of mutual comprehension and international cooperation in the interest of peace and prosperity for all the peoples.

It has been decided at the plenary closing meeting that the IXth International Congress of Soil Science will be held in Australia in 1968.

Speakers from all the continents expressed on the behalf of the participants their deepest gratitude and appreciation to the Rumanian Government for the optimum working conditions provided during the Congress and the possibilities offered for a better knowledge of the achievements obtained in the field of science, economy, culture and arts in the Rumanian People's Republic.

Speaking in the name of the organizing Committee of the VIIIth International Congress of Soil Science, Prof. Dr. Irimia Staicu expressed most warmful thanks to the scientists from all over the world for their wide participation and valuable contribution to the success of this Congress held at a high scientific level.

VIII Международный конгресс почвоведения

Между 31 августом и 9 сентября 1964 г. в Бухаресте состоялся VIII Международный конгресс почвоведения. В работах приняло участие свыше 1200 ученых из 66 стран со всех континентов, а также представители ФАО, ЮНЕСКО и Международного агентства по атомной энергии.

На торжественном заседании по случаю открытия съезда Георге Георгиу-Деж, председатель Государственного Совета РНР горячо приветствовал от имени Государственного Совета и правительства Румынской Народной Республики выдающихся представителей науки всего мира, посвятивших свою деятельность почвоведению, собравшихся на этом важном конгрессе.

Он сказал, что широкое участие, а также важность вопросов стоящих на повестке дня VIII Международного конгресса почвоведения придают этому последнему характер важного научного мероприятия, являющегося существенным вкладом в прогресс науки в интересах всего человечества.

Затем взяли слово академик профессор Николае Чернеску, председатель Международного общества почвоведения, академик профессор Г. Ионеску-Сисешть, представляющий ученых Румынской Народной Республики, профессор д-р Ричард Бредфильд из Итака — университет Нью-Йорка, бывший председатель Международного общества почвоведения и профессор д-р Ф. А. ван Барен, генеральный секретарь Международного общества почвоведения, представивший доклад о деятельности общества за период 1960—1964 гг.

Пленарное заседание, состоявшееся после обеда 31 августа было посвящено изложению проекта мировой карты почв. В связи с этим проектом представили рефераты: профессор д-р В. А. Ковда, директор департамента естественных наук ЮНЕСКО, д-р Л. Брахао, заведующий Бюро мировых ресурсов почв — ФАО, д-р Р. Дудаль, специалист ФАО, профессор д-р Ф. А. ван Барен, генеральный секретарь Международного общества почвоведения.

В течение последующих дней работы конгресса проводились в следующих семи специальных комиссиях:

I. Физика почвы — под председательством Л. Д. Бавера, (США).

II. Химия почвы — под председательством В. Флайга (Германская Федеративная Республика).

III. Биология почвы — под председательством Х. Е. Енсена, (Дания).

IV. Плодородность почв и питание растений — под председательством И. Ишизука, (Япония).

V. Генезис, классификация и картография почвы — под председательством Г. Обера, (Франция).

VI. Технология почвы, под председательством Р. М. Хагана, (США).

VII. Минералогия почвы — под председательством П. Садо — (Япония).

В первой комиссии по физике почвы было представлено около 70 сообщений по сравнению с 43, изложенными на предыдущем международном конгрессе в Медисоне (США). В представленных на настоящем конгрессе сообщениях были освещены многочисленные аспекты исследовательских работ в области физики почвы. Вместе с тем следует отметить особую ценность дисскусий в которых приняли участие многочисленные специалисты из Италии, США, Румынии, Индии, Чехословакии, Германской Демократической Республики, Израеля, Австралии и Аргентины на темы: «Движение воды в насыщенных и ненасыщенных почвах», «Теоретические пределы и практические точки зрения при выборе периодов орошения».

Во второй комиссии по химии почвы, было представлено 73 сообщения, сгруппированных по следующим основным темам:

— Новые исследовательские методы в области химии почвы, в том числе реферат румынских исследователей, Елены и Г. Гыца, относительно разделения и определения свободных сесквиокисей в почве и в отложениях, был заслушан с большим интересом.

— Химия перегноя (исследовательские методы, динамика, органоминеральные комплексы), в связи с которой благодаря весьма значительному числу рефератов был внесен весьма ценный вклад в дело изучения исследовательских методов и органических веществ в почве. При этом было показано, каким современным оборудованием и в каком объеме должны быть оснащены специализированные институты для ускорения получения надлежащих результатов в области исследования перегноя.

— Ряд известных химических соединений в почве — вопрос, по которому рефераты коснулись главным образом проблемы фиксации фосфора в почве.

— Сорбция и десорбция ионов, равновесие и распределение подвижных ионов.

— Растворы в почве.

— Химия засоленных и защелоченных почв.

— Химия генезиса почвы.

В третьей комиссии по геологии почвы было представлено 74 сообщения, сгруппированных по следующим основным 7 темам, а также обобщающий реферат, осветивший ряд аспектов обмена азота в почве:

Микро- и макроорганизмы различных типов почв и методы их исследования.

Активность организмов почвы и возможности управления этой активностью.

— Эффекты пестицидных остатков и их преобразования в почве.

— Взаимодействие между почвенными микроорганизмами и высшими растениями.

— Природа эффекта биологических удобрений.

— Взаимосвязь между микрофлорой и фауной почвы.

Биохимические вопросы питания растений в связи с их обменом веществ явились предметом симпозиума, в рамках которого было представлено 25 сообщений, сгруппированных по следующим темам:

— Метаболизм первичной ассимиляции питательных элементов в абсорбирующей корневой зоне.

— Роль почвенных веществ в корневом питании и обмене веществ растения.

— Взаимодействия фотосинтеза и корневого питания.

В четвертой комиссии по плодородию почвы и питанию растений было представлено наибольшее число сообщений — 153, сгруппированных по 9 основным темам:

— Химические и биохимические методы определения питательных элементов в почвах, принадлежащих к различным генетическим типам, в рамках которых методы определения ассимилируемого фосфора вызвали живейший интерес.

— Эффективность удобрений применяемых для растений выращиваемых в виде орошаемых или неорошаемых культур в условиях различных генетических типов почв.

— Эффективность различных систем фертилизации органическими минеральными или органо-минеральными удобрениями в условиях различных генетических типов почв. На эту тему было представлено 24 сообщения, в которых были изложены практические результаты, полученные исследователями из Болгарии, Австрии, Венгрии, Франции, Ливана, Румынии, США, Израеля, СССР, Югославии, Германской Демократической Республики, Филиппин и Германской Федеративной Республики.

— Влияние почвенных и подпочвенных условий, (влажность, проветривание, концентрация почвенного раствора, и др.) на рост растений и особенно на ассимиляцию питательных веществ — вопрос, в связи с которым было представлено 42 сообщения.

— Эффективность микроэлементов, магния и прочих второстепенных питательных элементов, применяемых в качестве удобрений в зависимости от почвенных условий.

В связи с этой темой было представлено 21 сообщение с упором на эффект использования бора, цинка, магния, меди, серы, молибдена и кобальта на культуры в различных почвах.

— Химия и биохимия фосфора в питании растений и в почве.

В рамках этой темы были представлены сообщения рассматривающие способ фиксации фосфора, а также новейшие методы определения необходимых количеств питательных элементов растений в зависимости от их содержания в почве.

— Роль органического вещества в плодородности и производительности почвы.

— Потери азота в почвах; в рамках этой темы обсуждался вопрос экономики азота в системе почвы-растение, потери азота в почве, установленные с помощью изотопа N^{15}, превращение азотных удобрений в почве и их ассимиляция растениями и т.п.

В пятой комиссии по генезису почвы, классификации и картографии представленые сообщения охватили следующие темы:

— Классификация почвы.
— Карта почв в различных странах.
— Почвы юго-восточной Европы.
— Методы обследования культивированных почв.
— Генезис и характеристики пустынных и полупустынных почв.
— Генезис и характеристики степных почв.
— Генезис и характеристики лесных почв.
— Генезис и характеристики горных почв и почв холодных районов.
— Способы образования почвы и соотношения между ними и биологической активностью.
— Генезис и характеристики вертисолов.
— Классификация и картография почв по отношению к оросительным работам.
— Генезис и характеристики средиземных и субтропических почв.
— Генезис и характеристики тропических почв.
— Генезис и характеристики гидроморфных, подводных, аллювиальных, засолоненных и защелоченных почв.
— Почвы образованные на различных горных породах.

Работы шестой комиссии по технологии почв были сгруппированы вокруг следующих тем:

— Практические методы количественной оценки различных факторов, участвующих в эрозионном процессе почв.
— Мелиорация и использование для сельского хозяйства выветренных почв.
— Теоретическое ограничение и практические точки зрения относительно выбора момента орошения и баланс почвенной воды.
— Режим воды в почвах с избытком влаги и мероприятия по их мелиорации.
— Влияние глубины внедрения удобрений и известкования на свойства почвы и на приживание растений.
— Вопросы касающиеся обработки почвы в связи с ее физическими свойствами.
— Влияние орошения и других факторов на солевой режим почв.
— Новые методы мелиорации и освоение районов с засолоненными почвами и с защелоченными орошаемыми и неорошаемыми почвами.
— В рамках представленных работ были отмечены сообщения профессора Г. К а г а н а (США) и профессора Ш м у е л л и (Израель), показавших каким образом можно определить оптимальный срок орошения, по виду растений. В обоих сообщениях были даны решения и указаны методы представляющие собой наибольшее значение.
— Между прочим было показано, что растения страдают вследствие засухи до проявления этого состояния, в связи с чем необходимо, чтобы орошение проводилось уже тогда, а не после того как листья начинают увядать. Две ценные работы были представлены учеными Л. Д. Б а в е р о м (США) и Ж. В. Х о л ь м с о м (Австралия). Оба специалиста провели весьма интересный опыт в связи с движением воды в почве, применив нейтронный метод.

Работы седьмой комиссии по минералогии почв рассматривали следующие вопросы:

— Генезис минералов и их превращения в почве.
— Глинистые минералы, специфичные для различных типов педогенетических процессов.
— Влияние природы минералов на физические и химические свойства почвы.

★

Во время конгресса в большом зале Дворца Республики была организована выставка, на которой были показаны различные образцы почв, продукция сельского хозяйства и лесоводства Румынской Народной Республики, карты, диаграммы и журналы изданные в Румынии, ФАО, а также следующими странами: Франция, Израель, Япония, Марокко, Голландия, Португалия, Болгария, Германская Демократическая Республика, Германская Федеративная Республика, США.

Кроме того, по случаю конгресса, участвующие посетили дендрологический парк в Снагове, Научно-исследовательский институт по зерновым и техническим растениям в Фундуля, Бухарестский Центральный научно-исследовательский сельскохозяйственный институт, различные экспериментальные участки, государственные и коллективные хозяйства.

Дискуссии имевшие место в связи с сообщениями, а также состоявшиеся при посещении научно-исследовательских институтов и культивированных участков послужили участникам конгресса — выдающимся ученым в области почвоведения всех континентов — поводом для обмена ценными мнениями и научными информациями, а также для обмена опытом, явившихся весьма важным вкладом в дело развития взаимопонимания и международного сотрудничества в интересах мира и благосостояния народов.

На заключительном пленарном заседании было решено, чтобы IX Международный конгресс почвоведения состоялся в 1968 году в Австралии.

От имени всех участников конгресса выступило по одному докладчику с каждого континента, выразившему благодарность и признательность румынскому государству за создание отличных условий, в которых проводились работы конгресса, а также за возможность ознакомиться с достижениями Румынской Народной Республики в области науки, экономики, культуры и искусства.

Он имени организационного комитета VIII Международного конгресса почвоведения проф. д-р Ириния Стайку поблагодарил за широкое участие ученых всего мира в работах конгресса, отличающегося высоким научным уровнем.

N. Popov ici

Leforditva
F 22524/65

O NOUĂ INSTALAŢIE MODERNĂ DE ACID SULFURIC

În cadrul Combinatului de îngrăşăminte chimice — Tr. Măgurele a fost dată în funcţiune prima instalaţie « Fabrica de acid sulfuric », avînd o capacitate de 200 000 t/an, cu posibilităţi de mărire la 300 000 t/an, pe bază de pirite flotate.

Instalaţia este formată din două linii de 100 000 t/an fiecare, echipate cu utilaje unicate într-un ansamblu tehnologic compact, avînd la bază o tehnologie modernă. Prăjirea piritelor se realizează în pat fluidizat cu recuperarea căldurii ca abur de 40 atm şi 400°C.

Instalaţia este complet mecanizată avînd un sistem centralizat de măsură şi control cu un grad de automatizare avansat.

★

Acidul sulfuric este un produs de bază al industriei chimice, al cărui nivel de producţie constituie un indicator al dezvoltării acestei ramuri.

Dezvoltarea vertiginoasă a producţiei chimice pe plan mondial în ultimii ani se reflectă şi în creşterea producţiei acidului sulfuric, care a înregistrat valori deosebit de mari, astfel că la nivelul anului 1960 aceasta a depăşit 50 mil. t.

Crearea unei puternice industrii chimice în ţara noastră în anii puterii populare a determinat o creştere rapidă a producţiei de acid sulfuric (fig. 1).

Pe plan mondial acidul sulfuric se foloseşte într-o serie de ramuri industriale din industria chimică, din care locul întîi îl deţin îngrăşămintele (cu peste 50%), urmat de fabricarea fibrelor artificiale, a detergenţilor, a bioxidului de titan etc.

De asemenea, acidul sulfuric se utilizează şi în alte sectoare, ca: industria metalurgică, industria textilă, industria uleiurilor vegetale etc. Datorită acestor multiple întrebuinţări şi în special a acelora unde intervine în cantităţi mari, ca în industria de îngrăşăminte, s-a manifestat o preocupare permanentă pentru reducerea preţului acestui produs. Perfecţionarea permanentă a tehnologiilor de obţinere a acidului sulfuric în instalaţii cu capacităţi din ce în ce mai mari a făcut posibilă realizarea unui progres deosebit de important, în special în ultimii 10 ani, în tehnica fabricării acestui produs de bază.

★

În industria noastră de acid sulfuric prin construirea liniei de 100 000 t/an de la U.S.A.S. — Năvodari s-a realizat un progres important la nivelul tehnicii mondiale, cuprinzînd cele mai noi soluţii aplicate industrial pînă la acea dată. Astfel, instalaţia cuprinde:

— o linie tehnologică de mare capacitate, echipată cu agregate unicate în cea mai mare parte;

— prăjirea în pat fluidizat în condiţii optime;

— recuperarea căldurii de ardere a piritei sub formă de energie electrică;

— desprăfuirea bună a gazelor de ardere, prin folosirea de filtre electrice de mare eficacitate.

De asemenea, s-a rezolvat satisfăcător problema transportului mecanizat al cenuşii de pirită şi s-a obţinut o reducere a costului investiţiilor prin montajul în aer liber al celei mai mari părţi din instalaţie.

Instalaţia de acid sulfuric de la Tr. Măgurele a fost concepută avînd la bază în mare măsură experienţa pozitivă acumulată la realizarea instalaţiei de la U.S.A.S. — Năvodari. Deşi a fost proiectată la un interval scurt de la exploatarea acesteia, de circa doi ani, totuşi s-au făcut progrese pe linia modernizării în continuare a acestei tehnologii.

La proiectarea instalaţiei de acid de la Tr. Măgurele s-au avut în vedere următoarele:

— aplicarea rezultatelor pozitive verificate la linia de la U.S.A.S. — Năvodari;

— refolosirea de proiecte în scopul scurtării execuţiei şi punerii în valoare a experienţei în construcţia utilajelor, în măsura în care o schimbare a lor nu ar fi dus la rezultate mai favorabile;

— îmbunătăţirea unor părţi de utilaje, ca urmare a rezultatelor din exploatare obţinute pînă la acea dată;

— s-au creat de la început premisele construirii şi a celei de a treia linie într-un ansamblu unic, realizîndu-se astfel în condiţii economice o instalaţie compactă de 900 t H_2SO_4/zi cu o investiţie specifică mai redusă şi o exploatare economică;

— s-a realizat o centralizare a exploatării celor trei linii (în fază finală), ceea ce va avea ca rezultat o productivitate mărită;

— s-a realizat o arhitectură modernă cu folosirea combinată a metalului şi betonului, cu încăperi luminoase, şi un ansamblu coloristic foarte plăcut.

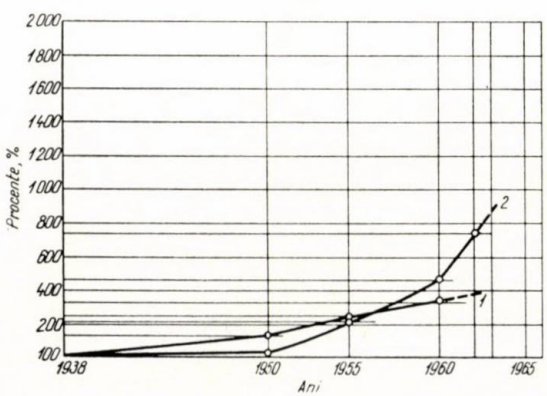


Fig. 1. Creşterea producţiei de acid sulfuric în R.P.R. şi pe plan mondial, în comparaţie cu nivelul anului 1938:
1 — pe plan mondial; *2* — în R.P.R.

Fig. 2. Vedere generală a instalației de acid sulfuric de la Combinatul de îngrășăminte chimice — Tr. Măgurele.

Dintre soluțiile noi introduse în proiectarea acestei instalații față de ultima realizată la noi în țară menționăm:

— o soluție mai economică de descărcare a piritei prin scoaterea liniei CF din depozit, ceea ce a mărit mult gradul de ocupare a depozitului de pirită;

— secția de prăjire echipată cu agregate de 300 t/zi în loc de 150 t/zi ca la U.S.A.S. — Năvodari;

— suprimarea alimentării cu pirită a cuptoarelor cu talere, aceasta realizîndu-se direct cu bandă metalică;

— schimbarea soluției constructive a elementelor de țevi ale cazanului recuperator, ceea ce permite o înlocuire mult mai rapidă;

—asigurarea transportului cenușii de pirită la mare distanță, îndepărtîndu-se pericolul de antrenare a prafului de pe haldă în instalație, ca o soluție provizorie pînă la realizarea instalației de prelucrare a acestor cenuși;

— folosirea unor răcitoare indirecte de gaze cu suprafață mărită;

— prevederea unor separatoare de picături din gaze înainte de suflante de capacitate dublă față de linia de la U.S.A.S. — Năvodari într-o soluție constructivă mai compactă;

— s-a îmbunătățit distribuirea acizilor la turnurile de uscare și adsorbție, ceea ce a redus foarte mult antrenările de acizi cu gazele;

— s-au realizat unele schimbări constructive la agregatele de contact, urmărindu-se îmbunătățirea randamentului de cataliză.

★

Progresul cel mai important față de linia nouă de acid sulfuric de la U.S.A.S. — Năvodari l-a format înlocuirea agregatelor de la secția de prăjire a piritei cu unele de capacitate dublă, realizîndu-se practic linii de 100 000 t/an cu utilaje unicate în întreg ansamblul lor, ceea ce a marcat o îmbunătățire deosebită în tehnologia acidului sulfuric, cu efecte economice dintre cele mai evidente.

Prin aplicarea acestei soluții a devenit posibilă o scădere a suprafeței construite a halei de prăjire cu 25% și a puterii instalate cu 36%. De asemenea, a fost posibilă reducerea volumului de import cu 15% și a investiției cu 10%, raportate la costul întregii instalații.

La acești indici de investiție se adaugă și aceia de exploatare determinați de productivitatea mărită a muncii și volumului mai redus al cheltuielilor de întreținere și reparații.

Aceste rezultate exemplifică influența economică pozitivă, pe care o are folosirea în instalații a agregatelor de mare capacitate, mult superioară unor avantaje determinate de reluarea unor proiecte realizate anterior.

Deși exploatarea instalației se face de o scurtă perioadă de timp, se poate aprecia că noile agregate ale secției de prăjire funcționează bine, dovedind o mare stabilitate tehnologică, superioară celor din instalația de la U.S.A.S. — Năvodari, ceea ce permite o exploatare ușoară în condiții optime.

Experiența acumulată în construirea instalațiilor de acid sulfuric, și în special a aceleia de la U.S.A.S. — Năvodari, a făcut posibilă realizarea în cea mai mare parte în țara noastră a utilajelor și materialelor necesare, importul reducîndu-se la 15%, reprezentînd jumătate din importul efectuat pentru linia de 100 000 t/an ce fusese realizată cu doi ani în urmă. Elaborarea documentației tehnice a noii fabrici de acid sulfuric a fost coordonată de către IPRAN pe baza tehnologiei firmei Lurgi, proiectanții noștri avînd totodată sarcina de soluționare a ansamblului tehnologic și de arhitectură.

Utilajele au fost construite în cea mai mare parte de către uzinele «Griviția Roșie», cu colaborarea și altor uzine din M.C.M., iar executarea lucrărilor de construcție și montaj a fost asigurată de către întreprinderile M.I.P.C.

Printr-o colaborare strînsă a tuturor factorilor care au concurat la realizarea acestei instalații a fost posibilă darea în funcțiune a acesteia cu patru luni înainte de termen. Dacă se ține seamă de condițiile deosebit de grele în care s-a lucrat, pe un teren de construcții ce a trebuit realizat printr-o umplutură de 4 m înălțime, pentru a scoate platforma uzinală de sub pericolul de inundație, perioada de realizare reprezintă un timp record.

Prin intrarea în funcțiune a acestei instalații, industria chimică s-a îmbogățit cu o nouă unitate modernă care marchează totodată înscrierea pe harta țării a unui nou mare centru al industriei noastre chimice, Combinatul de îngrășăminte chimice — Tr. Mugurele.

V. Mavromati

Contribuţii la stabilirea unor caracteristici ale gazelor tehnologice şi prafurilor volatile rezultate în procesele pirometalurgice ale uzinelor de metale neferoase din ţară*

Industria metalurgică neferoasă are ca specific folosirea unor procedee tehnologice în care materia primă este supusă unor prelucrări la temperaturi ridicate, cu formare intensă de praf şi vapori metalici care sînt antrenaţi cu gazele rezultate din proces.

Problema evacuării în atmosferă a gazelor tehnologice şi a prafurilor rezultate în procesele pirometalurgice de prelucrare a concentratelor şi a subproduselor metalurgice prezintă două aspecte:

a) un aspect economic de pierdere a metalelor conţinute în prafuri şi care adeseori are o pondere economică destul de mare;

b) un aspect igienico-sanitar de impurificare a atmosferei din uzine şi împrejurimi cu gaze şi prafuri, care periclitează atît sănătatea oamenilor cît şi dezvoltarea vegetaţiei.

În cadrul acestei lucrări se arată caracteristicile gazelor şi prafurilor rezultate în unele procese pirometalurgice ale metalurgiei cuprului, plumbului şi zincului.

La noi în ţară, operaţia de aglomerare a concentratelor se aplică concentratelor plumboase şi zincoase, parţial prăjite (desulfurate).

Operaţia se desfăşoară pe mese de aglomerare rotative cu absorbţie de tipul Dwigt Lloyd – Sclippenbach.

La aglomerarea concentratelor zincoase, pe masa de aglomerare se aşază mai întîi un rînd de aglomerat pentru a proteja grătarul de acţiunea temperaturii ridicate de reacţie, pe cînd la aglomerarea concentratelor plumboase şarja se aşază direct pe grătar.

Aglomeratul zincos rămîne cu un conţinut de 1–2% S, pe cînd aglomeratul plumbos conţine în jur de 3% S necesar formării matei, concentratul supus aglomerării avînd şi puţin cupru. Deci, la aglomerarea concentratelor zincoase procesul este mai intensiv decît la aglomerarea concentratelor plumboase.

Instalaţia de aglomerare a concentratelor plumboase la care s-au făcut măsurători este prevăzută cu cicloane pentru desprăfuirea gazelor, pe cînd instalaţia de aglomerare a concentratelor zincoase nu are nici un sistem de desprăfuire, buzunarele de la coturile conductelor făcînd o desprăfuire grobă a gazelor.

Gazele rezultate la cele două instalaţii de aglomerare conţin, pe lîngă componenţii obişnuiţi ai aerului, SO_2 şi prafuri.

Analizele gazelor rezultate la instalaţiile de aglomerare sînt arătate în tabela 1.

Din tabela 1 se vede că la aglomerarea concentratelor zincoase se obţin gaze mai concentrate în SO_2. La aglomerarea concentratelor plumboase conţinutul gazelor în SO_2 al amestecului de gaze de la cele două zone ale meselor ar fi de 0,4–0,7%, pe cînd la aglomerarea concentratelor zincoase se obţine un amestec de gaze cu 0,8–1% SO_2.

Prezenţa bioxidului de carbon în zonele de ardere a meselor se explică prin faptul că în această zonă sînt absorbite şi gazele de la cuptoarele de aprindere a şarjelor de aglomerare. Conţinutul de praf în gaze este prezentat în tabela 2.

Asupra cantităţilor de prafuri antrenate în gaze se poate face observaţia că la aglomerarea concentratelor plumboase la ieşirea din cicloane rezultă mai mult praf decît la aglomerarea concentratelor zincoase imediat după ventilatoare (1,2–6,7g/Nm³ la plumboase, faţă de 1,2–3,2 g/Nm³ la zincoase).

Prafurile care ies din ciclon la aglomerarea concentratelor plumboase şi cele care ajung în canalul colector la aglomerarea concentratelor zincoase au fost examinate la microscop şi s-au putut face următoarele observaţii:

Praful de la aglomerarea concentratelor plumboase prezintă două categorii de particule:

a) Particule de culoare neagră, cu muchii şi colţuri neregulate, conturate foarte clar, care provin din sfărîmarea aglomeratului, şi particule alb-translucide, provenite din fondanţi. Dimensiunea acestor particule variază între 5 şi 40 μ.

b) Particule de culoare gri-deschis, cu muchii şi colţuri rotunjite (au putut fi observate la microscop la mărirea de 1 000 de ori), avînd forme apropiate de sferă sau ovoid. Aceste prafuri sînt provenite din oxizii metalelor formaţi în timpul procesului de aglomerare. S-a putut observa că aceste particule au dimensiuni care variază între 0,6 şi 2,5 μ.

Analiza granulometrică a acestor prafuri s-a făcut la microscop şi se caracterizează prin aspectul granulometric arătat în tabela 3.

Din examinarea datelor analizei granulometrice a prafurilor de la aglomerarea concentratelor plumboase se observă că 90,6% din praf este format din particule de peste 10 μ, iar 98% din praf are dimensiuni de peste 5 μ. Din observaţiile micro-

Tabela 1

VALORILE MEDII ALE COMPOZIŢIEI GAZELOR DE LA INSTALAŢIILE DE AGLOMERARE

Nr. crt.	Componentul gazelor	Aglomerarea concentratelor plumboase		Aglomerarea concentratelor zincoase		
		zona de ardere a meselor (caldă)	zona de răcire a meselor (rece)	zona de ardere a meselor (caldă)	zona de răcire a meselor (rece)	canal gaze
1	SO_2	0,5– 1,0	0,4– 0,6	1,6– 2	0,2– 0,4	0,8–1,8
2	CO_2	0,4– 0,8	–	0,4– 0,9	–	0,2– 0,3
3	O_2	17,3–20,2	18,8–20,5	17,2–18,1	19,6–20,9	18,3–18,9
4	N_2	77,9–81,0	78,4–80,8	78,2–80,5	78,9–80,0	79,5–80,6

* La efectuarea măsurătorilor au participat V. Molagic, Gh. Rancu şi G. Burlan.

Tabela 2

VALORILE MEDII ALE CONȚINUTURILOR DE PRAF ÎN GAZELE DE AGLOMERARE, g/Nm³

Nr. crt.	Locul de măsurare	Aglomerarea concentratelor plumboase		Aglomerarea concentratelor zincoase		
		zona de ardere	zona de răcire	zona de ardere	zona de răcire	canal
1	La ieșirea de la masă	2,7–6,76	1,2–4,6	2,3–3,2	1,23–2,23	–
2	După desprăfuirea grobă (ciclon sau buzunare)	1,3–4,18	0,70–3,0	–	–	–
		–	–	1,77–2,85	1,0–1,85	–
3	În canalul colector	–	–	–	–	1,35–2,45

scopice rezultă că acest praf este format din antrenările mecanice din șarjă.

Praful de la aglomerarea concentratelor zincoase la observațiile microscopice prezintă și el două categorii de particule:

a) particule de culoare închisă, grobe, cu muchii și colțuri conturate, provenite din sfărîmarea aglomeratului, sau chiar particule de concentrat crud, însoțite rar de particule albe translucide, provenite din sterilul sau oxidul de zinc cristalizat acicular, de dimensiuni cuprinse între 10 și 30 μ;

b) particule mai fine de culoare deschisă, cu muchii și colțuri rotunjite, provenite din oxidarea metalelor în timpul procesului de aglomerare, cu dimensiuni cuprinse între 2 și 0,4 μ și aglomerări de particule fine de culoare deschisă pînă la 20–30 μ.

Analiza granulometrică a prafurilor de la aglomerarea concentratelor zincoase este arătată în tabela 4.

Din examinarea datelor analizei granulometrice și a observațiilor microscopice ale prafurilor de la aglomerarea concentratelor zincoase rezultă că antrenarea mecanică a componenților șarjei are un rol mai puțin însemnat decît la aglomerarea concentratelor plumboase, deoarece praful grob (peste 10 μ) de la aglomerarea concentratelor zincoase este în parte format din particule fine de oxizi aglomerate.

Ca o observație comună pentru prafurile rezultate de la aglomerarea concentratelor plumboase și zincoase rezultă că particulele mărunte reprezintă majoritatea numărului particulelor de praf, însă ca greutate acestea dau o mărime relativ mică.

Din literatura de specialitate se știe că o particulă a cărei dimensiune este de 100 μ este echivalentă în greutate cu 64 particule de 25 μ, 8 000 particule de 5 μ și 1 000 000 particule de 1 μ.

În caz că praful prezintă o valoare economică prin elementele conținute în el sau este format din particule mecanice care întunecă atmosfera, trebuie să se țină seama de compoziția granulometrică în greutate, deoarece compoziția granulometrică numerică nu poate da o imagine clară asupra repartiției ponderale totale a prafului [1].

Cu totul alt aspect are problema în cazul prafurilor cu conținut de elemente toxice. Aceste prafuri cu cît sînt mai fine cu atît sînt mai periculoase.

Praful mai grob cade în apropierea imediată a coșului și poate produce intoxicări pe o suprafață mai mică, care poate fi ușor supusă controlului sanitar și medical.

Deci, din punct de vedere toxicologic trebuie să se țină seamă de compoziția granulometrică după numărul particulelor, mai ales datorită faptului că de cele mai multe ori aceste particule fine de oxizi provin de la metalele cele mai toxice (plumb, arsen, cadmiu).

Ca deosebire între praful de la aglomerarea concentratelor plumboase și a celor zincoase se observă că granulometria ca limită de finețe la care ajunge praful de la aglomerarea concentratelor zincoase (0,4 μ–3,6%) față de cel de la aglomerarea concentratelor plumboase (0,6 μ–0,6%). Aceasta se datorește faptului că oxidul de zinc format prin oxidarea vaporilor metalici de zinc formează granule mai fine decît oxidul de plumb provenit din volatilizarea lui în procesul pirometalurgic.

Analizele chimice ale prafurilor de la aglomerarea concentratelor zincoase și a celor plumboase sînt arătate în tabela 5.

Conținutul în metale rare al acestor prafuri este mic (germaniu și galiu sub 10 g/t, iar indiu sub 50 g/t).

Din analizarea datelor cuprinse în tabela 5 rezultă că în cazul aglomerării concentratelor plumboase praful conține cu puțin mai mult sulf decît în cazul aglomerării concentratelor zincoase (14,7% la plumboase față de 9,8% la zincoase), însă importantă este forma sub care se află acest sulf, dacă este sub formă de sulfură sau sulfat. Astfel, în prafurile provenite de la aglomerarea concentratelor zincoase 75% din sulf se află sub formă de sulfat și 25% ca sulfură, pe cînd la aglomerarea concentratelor plumboase situația este inversă: 23% din sulf se află sub formă de sulfat și 77% sub formă de sulfură.

Dacă se admite că sulfații din prafurile volatile se formează la temperaturi ridicate în urma reacției dintre oxizii metalici și bioxidul de sulf din gaze, atunci se poate afirma că praful antrenat mecanic din șarjă față de întreaga cantitate de praf din gaze reprezintă 77% la aglomerarea concentratelor plumboase (sulfuri) și 25% la aglomerarea concentratelor zincoase. Deci, la aglomerarea concentratelor plumboase se poate micșora simțitor cantitatea de praf antrenată de gazele tehnologice prin îmbunătățirea procesului de aglomerare, și anume prin pregătirea mai îngrijită a șarjei.

Acest fapt este confirmat de analizele granulometrice și aspectele microscopice ale acestor prafuri.

Prafurile provenite de la aglomerarea concentratelor plumboase au 98% granule peste 5 μ, pe cînd cele de la aglomerarea concentratelor zincoase pot avea pînă la 90%. Important este, însă, faptul că praful grob provenit de la aglomerarea concentratelor zincoase este în bună parte format din aglomerarea unor particule fine de oxid și deci nu sînt antrenări mecanice, ci provin din reacțiile desfășurate în cursul aglomerării.

Operația de topire se execută la prelucrarea concentratelor de cupru, unde se obține ca produs util mata, și la prelucrarea concentratelor plumboase aglomerate, unde are loc reducerea oxizilor, obținîndu-se plumb metalic.

Operația de topire a concentratelor de cupru se face în cuptoare cu vatră încălzite cu combustibil lichid.

Tabela 3

ANALIZA GRANULOMETRICĂ A PRAFURILOR DE LA AGLOMERAREA CONCENTRATELOR PLUMBOASE LA IEȘIREA DIN CICLON

Nr. crt.	Dimensiunea particulelor, μ	Particule observate	Compoziție	
			numerică, %	în greutate, %
1	40–20	5	1,20	73,6
2	20–10	9,25	2,22	17,0
3	10–5	32,25	7,75	7,39
4	5–2,5	46,0	11,05	1,41
5	2,5–0,6	324,0	77,87	0,60

Tabela 4

ANALIZA GRANULOMETRICĂ A PRAFURILOR DE LA AGLOMERAREA CONCENTRATELOR ZINCOASE COLECTATE ÎN CANALUL COLECTOR

Nr. crt.	Dimensiunea particulelor, μ	Particule observate	Compoziție		Numărul de măsurători
			numerică, %	în greutate, %	
1	30–20	4	0,235	72,1	10
2	20–10	3	0,176	16,7	10
3	10–2	7	0,529	7,6	10
4	2–0,4	1 686	99,06	3,6	10

Tabela 5

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A PRAFURILOR DE LA OPERAȚIILE DE AGLOMERARE

Nr. crt.	Proba	Pb, %	Zn, %	Cu, %	Cd, %	S_t, %	$S_{SO_4^{2-}}$, %	As, %	Sb, %
1	*Aglomerarea conc. zinc.* colectate la coș	9, 9–14,76	42,12–46,82	–	2,94–4,17	9,8	7,3	0,6	0,23
2	*Aglomerarea conc. plumb.* zona de ardere după ciclon	32,43–49,7	4,2 – 5,2	3,1–6,0	0,008–0,06	14,7	3,4	–	–
3	*Aglomerarea conc. plumb.* zona de răcire după ciclon	34,12–54,3	4,3 – 4,76	2,9–6,30	0,0016–0,08	–	–	–	–

În unele instalații cu procese tehnologice vechi topirea concentratelor și a unor produse intermediare bogate în cupru se face în cuptoare cu cuvă.

Gazele rezultate de la instalațiile de topire a cuprului datorită conținutului de sulf din materialul ce se topește conțin SO_2 și prafuri antrenate pe lîngă componenții obișnuiți ai aerului.

Astfel, în tabela 6 se dau exemple de compoziție a gazelor ce rezultă la operația de topire.

La cuptorul lung de topire cu vatră conținutul gazelor în SO_2 este scăzut ($< 0{,}1\%$ SO_2), deoarece gazele se diluează cu aerul fals introdus în canal imediat la ieșirea gazelor din cuptor și prin toate rosturile bolții cuptorului.

Conținuturile ridicate de CO_2 (0,7–4,5%) se datoresc la cuptorul lung cantității de combustibil lichid ars pentru încălzirea și topirea șarjei, iar la cuptorul cu cuvă (4,5–5,0%) cocsului introdus în șarjă drept combustibil și reducător.

Conținutul ridicat de CO al gazelor cuptorului cu cuvă (~4%) se datorește procesului tehnologic care aici trebuie să se desfășoare în atmosferă reducătoare.

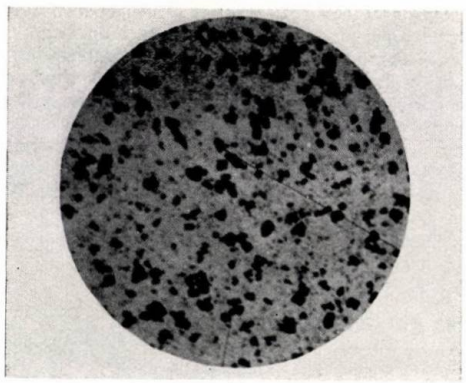
Atît cuptorul de topire cu vatră cît și cuptorul cu cuvă nu sînt prevăzute cu nici un fel de sistem de desprăfuire, gazele fiind conduse prin canale direct la coș.

Rezultatele măsurătorilor prafurilor din gazele de la topirea concentratelor cuproase sînt arătate în tabela 7.

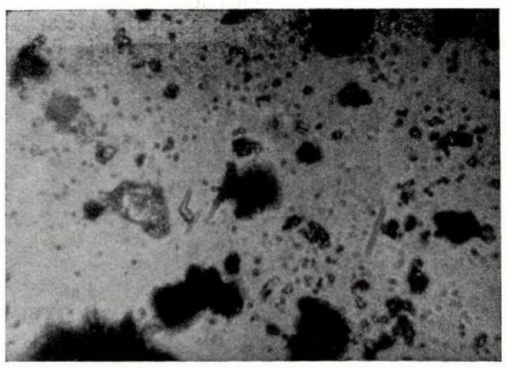
Din tabela 7 se vede că gazele nu au un conținut prea mare de prafuri, totuși unele dintre ele pot fi interesante prin conținutul lor.

În tabela 8 se arată compoziția chimică a prafurilor de la cuptoarele de topire a cuprului.

Din tabelă se vede că aceste prafuri nu sînt interesante pentru conținutul lor în metale neferoase, luînd în considerare mai ales faptul că se produc anual în cantități mici.



1 *a*



1 *b*

Fig. 1. Aspectul microscopic al prafurilor de la aglomerarea concentratelor plumboase: *a* – mărire de 400 de ori; *b* – mărire de 1 000 de ori.

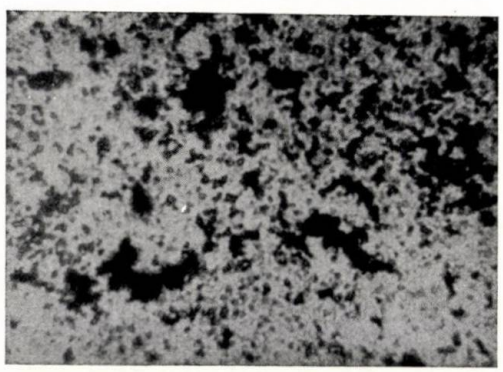


Fig. 2. Aspectul microscopic al prafurilor provenite de la aglomerarea concentratelor zincoase (mărire 1 000 de ori).

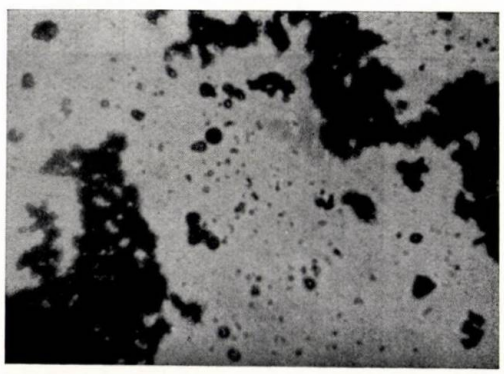


Fig. 3. Aspectul microscopic al prafurilor de la topirea concentratelor plumboase (mărire 1 000 de ori).

Tabela 6

COMPOZIȚIA GAZELOR DE LA TOPIREA CONCENTRATELOR CUPROASE

Nr. crt.	Componentul	Cuptor lung de topire cu vatră			Cuptor cu cuvă	
1	SO_2	–	0,1	0,1	0,1	0,1
2	CO_2	0,7	3,9	4,5	5,0	4,9
3	O_2	20,5	15,0	14,6	16,0	15,8
4	CO	0,1	0,3	0,2	4,0	4,1
5	N_2	78,7	80,7	80,6	74,9	75,1

Tabela 7

CONȚINUTUL DE PRAF AL GAZELOR TEHNOLOGICE DE LA TOPIREA CONCENTRATELOR CUPROASE

Nr. crt.	Cuptorul	Unitatea de măsură	I	II	III	IV	V
1	Cuptorul cu vatră	g/Nm³	0,245	0,300	0,420	0,141	0,072
2	Cuptorul cu cuvă	g/Nm³	0,134	0,273	0,421	0,364	0,123

Pot însă deveni interesante prafurile de la cuptorul cu cuvă, luînd în considerare conținutul lor în germaniu care este cuprins între 50 și 200 g/t.

Analiza granulometrică a prafurilor de la topirea concentratelor cuproase în cuptor cu vatră nu s-a putut efectua deoarece gazele au o temperatură prea ridicată (400°C), ceea ce face să fie distrus uleiul adeziv de pe lamele pe care se prind probele de praf pentru granulometrie.

Operația de topire a concentratelor plumbo-cuproase se face în cuptoare cu cuvă, iar combustibilul este cocsul care se amestecă în șarjă și care este în același timp și agentul reducător.

Gazele care rezultă de la aceste cuptoare sînt captate de hote închise mai mult sau mai puțin etanșe, diluîndu-se cu aerul fals ce intră pe ușile de încărcare.

Compoziția gazelor care rezultă la cuptoarele de topire și intră în sistemul de desprăfuire (constituit dintr-un filtru electrostatic) este dată în tabela 9.

În coloanele IX și X din tabelă este dată compoziția unor gaze colectate de sub nivelul gurii de alimentare, deci nediluate cu aerul fals. Din datele prezentate se observă puternica diluare a gazelor ieșite din cuptor cu aer fals, care duce la pătrunderea aerului fals în filtrul electric și la pierderea de gaze tehnologice în atmosferă.

Conținuturile în praf ale acestor gaze sînt cuprinse între 0,36 și 2,3 g/Nm³, după cum se vede din tabela 10.

La aceste prafuri privite la microscop la o mărire mai mică (225 de ori) se observă în cîmpul obiectivului fulgi (aglomerări) de diferite dimensiuni, pînă la 500–700 μ, de culoare neagră. Acestea sînt obținute prin aglomerarea unor particule fine, majoritatea particulelor fine elementare avînd dimensiuni între 0,6 și 5 μ, printre ele particule rare mai mari pînă la 15–17 μ, și foarte rare particule cu dimensiuni mai mari. Excluzînd aglomerările, media măsurătorilor a arătat un spectru granulometric cuprins între 0,6 și 4,5 μ, indicat în tabela 11.

Compoziția chimică a prafurilor din gazele de la topire care este prezentată în tabela 12 indică că acestea sînt interesante, avînd un conținut ridicat de Pb, Zn, Cd, Se + Te, As și Sb.

Aceste prafuri pot deveni o sursă de materie primă atît pentru metalele comune (Pb, Zn) cît și pentru cele disperse: Se + Te, Cd, In, Ge etc.

Operația de convertizare a fost urmărită la două dintre uzinele metalurgice neferoase, și anume la o uzină la care se convertiza mată cuproasă și la o altă uzină la care se convertiza mată cupro-plumboasă. Ea este o operație intermitentă, care se desfășoară în diferite faze, cu mici opriri între ele.

Ca și la aglomerare și topire gazele tehnologice, pe lîngă componenții obișnuiți ai aerului, mai conțin bioxid de sulf și prafuri rezultate din operația respectivă.

În timpul operației de convertizare conținutul de bioxid de sulf din gaze variază de la 0 pînă la 5% SO_2, iar în unele perioade crește pînă la 8%.

Concentrația maximă de bioxid de sulf se obține în mod obișnuit în timpul celei de-a doua faze, adică în timpul convertizării matei albe, și anume către sfîrșitul operației.

Analizele gazelor arătate în tabela 13 sînt făcute pe traseul gazelor de la hotele convertizoarelor, adică după ce gazele ieșite din convertizor s-au diluat puternic cu aerul fals tras de ventilator prin hotă.

Asupra conținutului de praf în gaze trebuie arătat de la început că în cazul convertizării matelor plumbo-cuproase se obțin întotdeauna gaze cu un conținut mai mare de prafuri

Tabela 8

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A PRAFURILOR DE LA TOPIREA CONCENTRATELOR CUPROASE

Nr. crt.	Proveniența praf	Pb, %	Cu, %	Zn, %	As, %	S_t, %	Ge, g/t	In, g/t	Tl, g/t	Te, g/t	W, g/t
1	Praf de la cuptor cu vatră	–	2,82–3,03	–	–	–	50–100 spectrog.	50–100	100–500	100–500	50
2	Praf de la cuptor cu cuvă	29,9–40,96	2,16–3,00	4,20–7,94	2,40	24,9	50–200 chim.	10–100	10	lipsă	–

Tabela 9

COMPOZIȚIA GAZELOR DE LA TOPIREA CONCENTRATELOR PLUMBOASE ÎNAINTE DE FILTRUL ELECTRIC USCAT

Nr. crt.	Componentul	Unități de măsură	Măsurători efectuate									
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX*	X*
1	SO_2	%	0,1	0,2	0,4	0,5	0,3	0,3	0,4	0,4	2,6	2,8
2	CO_2	%	3,3	2,4	0,8	0,8	1,0	0,9	0,9	0,8	8,6	9,0
3	O_2	%	17,0	18,1	20,0	19,2	18,9	18,8	20,1	19,4	0,4	23,0
4	CO	%	3,5	2,0	0,4	0,8	0,9	0,6	0,5	0,8	20,7	23,0
5	N_2	%	76,1	77,4	78,6	78,7	78,1	79,4	78,1	78,6	67,7	65,6

* Analize sub nivelul șarjei.

decît în cazul convertizării matelor cuproase datorită însăşi compoziţiei matelor. Plumbul şi zincul din mate trec în timpul operaţiei de convertizare în prafuri şi o mică cantitate din aceste metale rămîne în zgură. Conţinutul în plumb şi zinc al matelor plumbo-cuproase cît şi al celor cuproase sînt cuprinse în tabela 14.

Pentru înţelegerea mai uşoară a efectuării măsurătorilor se prezintă schemele celor două instalaţii cu indicarea punctelor unde s-a executat colectarea probelor pentru măsurători.

Operaţia de convertizare se desfăşoară în două faze principale, şi anume: faza I de zgurificare a fierului şi a altor impurităţi care trec în zgură şi faza a II-a de oxidare a matei albe.

În decursul acestor faze degajările de praf nu sînt constante şi variază în funcţie de reacţiile care au loc în convertizor.

Conţinuturile de prafuri în gazele de la convertizarea matelor plumbo-cuproase pe faze sînt arătate în tabela 15.

Ca observaţie generală se poate afirma că acestea sînt valori găsite în timpul măsurătorilor executate de autori în uzină şi nu sînt limitative, în timpul convertizării conţinuturile gazelor în prafuri putînd depăşi aceste valori.

Instalaţia de convertizare este prevăzută cu saci care nu sînt montaţi întotdeauna, din motive tehnologice. În coloana 5 sînt trecute rezultatele măsurătorilor în cazul cînd instalaţia funcţionează fără saci montaţi, iar în coloana 6 sînt trecute rezultatele măsurătorilor cînd sacii sînt montaţi la filtru.

Se observă că atunci cînd se lucrează cu sacii montaţi conţinuturile de praf în gazele care merg la coş sînt mai mici decît în cazul cînd aceştia lipsesc.

Tabela 10

CONŢINUTURILE DE PRAF ÎN GAZELE DE LA TOPIREA CONCENTRATELOR PLUMBOASE LA INTRAREA ÎN FILTRUL ELECTRIC USCAT

Încercarea	1	2	3	4	5	6
Conţinut de praf, g Nm^3	1,030	1,800	2,295	0,535	0,361	0,654

Tabela 11

SPECTRUL GRANULOMETRIC AL PRAFURILOR REZULTATE LA TOPIREA CONCENTRATELOR PLUMBOASE

Nr. crt.	Dimensiunea particulelor, μ	Particule observate	Compoziţia		Numărul de citiri
			numerică, %	în greutate, %	
1	40–45	0,25	0,05	33,30	3
2	30–35	1,00	0,20	46,70	12
3	23–17	1,25	0,26	14,60	12
4	8– 5	2,25	0,46	0,87	12
5	5– 3	16,00	3,19	1,49	12
6	3– 2	33,50	6,69	0,76	12
7	2–0,6	447,50	89,15	1,28	12

Tabela 12

ANALIZA CHIMICĂ A PRAFURILOR DIN GAZELE TEHNOLOGICE DE LA TOPIREA CONCENTRATELOR PLUMBOASE

Nr. crt.	Proba	Pb, %	Zn, %	Cu, %	Fe, %	Cd, %	S, %	As, %	Sb, %	Se+Te, %	C, %	Al_2O_3, %	In, g/t	Ge, g/t	Ge, g/t	Tl, g/t
1	Praf la intrarea în filtrul electric	40,4	2,9	0,46	–	–	–	3,53	4,35	–	–	–	–	2,8	–	–
2	Praf depus în filtrul electric (medie trimestrială)	36–40	9–10	0,8–2	2,5–6	1,2–3	8–11	1,3–2,2	0,6–3	0,3	~2	0,92–1,73	~100	6–7	lipsă	10–50
3	Praf la ieşirea din filtrul electric	61,0	7,5	0,64	–	urme	–	–	–	–	–	–	–	1,56	–	–

Observaţiile microscopice efectuate asupra prafurilor ce ies din filtrul cu saci au dus la următoarele concluzii:

A. În cazul în care filtrul nu avea saci montaţi se observă particule de praf aglomerate de culoare alb-gri, formînd fulgi de dimensiuni diferite de la 40 la 500 μ, uneori ajungînd pînă la diametrul de 1–2 mm. Pe lîngă fulgi se observă şi multe particule elementare neaglomerate. Particulele elementare s-au măsurat avînd dimensiuni de 0,6–1,2 μ.

O analiză granulometrică exactă este foarte dificil de executat deoarece la o mărire mică a microscopului nu pot fi observate bine particulele sub 1,5–2 μ, iar la o mărire mare particulele mari acoperă prea mult din cîmpul microscopului, pentru a putea considera că observăm un cîmp cu o repartiţie granulometrică reprezentativă.

B. În cazul în care filtrul avea saci montaţi s-a observat acelaşi aspect general al prafului – aglomerări de particule mici de ordinul a 1 μ, de această dată aglomerările fiind mai compacte şi cu diametrul mai mic – pînă la 0,5–1 mm.

Aceasta se datoreşte faptului că acest praf a trecut prin eventualele neetanşeităţi ale filtrului şi prin găurile ivite în ţesătură în timpul exploatării. De altfel şi cantităţile mari de praf în gaze (0,9–2,5 g/Nm^3) indică o funcţionare defectuoasă ia filtrului.

La convertizarea matelor cuproase conţinutul în praf al gazelor a fost măsurat numai după sistemul de desprăfuire, însă măsurătorile s-au executat în două situaţii diferite care pot confirma unele consideraţii teoretice cunoscute.

Tabela 13

EXEMPLE DE ANALIZE DE GAZE DE LA OPERAŢIA DE CONVERTIZARE

Nr. crt.	Componentul gazelor	Unitatea de măsură	Convertizarea matelor cuproase			Convertizarea matelor cupro-plumboase			
1	SO_2	%	0,2	1,4	2,1	8,3	0,8	1,2	3,0
2	O_2	%	20,9	18,1	17,1	10,5	18,2	19,2	18,4
3	N_2	%	78,9	80,5	80,0	81,2	81,0	79,6	78,7

Tabela 14

CONŢINUTUL DE PLUMB ŞI ZINC ÎN MATE

Nr. crt.	Natura matei	Pb, %	Zn, %
1	Mată cupro-plumboasă	10–17	1,5–4,5
2	Mată cuproasă	2,42–3,03	0,6–2,0

Tabela 15

VALORI ALE CONȚINUTURILOR DE PRAF ÎN GAZELE DE LA CONVERTIZAREA MATELOR PLUMBO-CUPROASE (g/Nm³)

Faza de convertizare	Măsurători efectuate	P_1	P_2	P_3	P_3'
Faza I	a	25,73	8,48	5,85	2,43
	b	51,61	14,65	9,23	2,61
Faza II	a′	6,32	2,54	1,92	0,87
	b′	8,72	4,51	2,04	0,89

Tabela 16

VALORI ALE CONȚINUTURILOR DE PRAF ÎN GAZELE DE LA CONVERTIZAREA MATELOR CUPROASE

Nr. crt.	Condițiile de măsurare	I	II	III	IV	V
		g/Nm³	g/Nm³	g/Nm³	g/Nm³	g/Nm³
1	Viteza de intrare a gazelor în ciclon 8 m/s	1,800	1,545	1,495	2,032	2,153
2	Viteza de intrare a gazelor în ciclon 15 m/s	0,0715	0,0881	0,0591	0,1040	0,1085

În primul caz viteza de intrare a gazelor în cicloane era de 8 m/s, iar în cel de-al doilea viteza era de 15 m/s.

Rezultatele măsurătorilor sînt arătate în tabela 16.

Din tabela 16 se observă că atunci cînd crește viteza de intrare a gazelor în ciclon de la 8 la 15 m/s gazele care ies din sistemul de desprăfuire au un conținut în praf mult mai scăzut, și anume sub 5% din cantitatea de praf ce o aveau cînd viteza de intrare în ciclon era de 8 m/s.

Considerînd că atunci cînd viteza gazelor la intrarea în ciclon era de 8 m/s, practic cicloanele nu reținеau nimic din praful conținut în gaze și se poate afirma că randamentul instalației de desprăfuire de la convertizarea matelor cuproase este de peste 95%, atunci cînd viteza de intrare a gazelor în cicloane este de 15 m/s.

Avînd în vedere că sistemul de desprăfuire este compus din agregate de desprăfuire grobe — cameră de desprăfuire și cicloane — acest randament de 95% poate fi considerat ca satisfăcător mai ales că pierderile totale de praf anuale sînt foarte mici.

Acest fapt confirmă teoria desprăfuirii gazelor cu ajutorul cicloanelor după care randamentul de desprăfuire crește proporțional cu viteza de intrare a gazelor în ciclon, pînă la viteza de 20 m/s.

Compoziția chimică a prafurilor este dată în tabela 17.

Din examinarea tabelei 17 se constată că de-a lungul traseului gazelor conținutul de cupru în prafuri scade, iar conținutul de plumb și zinc crește, scade conținutul de sulf total și crește conținutul de sulf sub formă de sulfat.

Aceasta este normal deoarece cuprul este antrenat în prafuri sub formă de picături metalice sau mată, iar plumbul și zincul sub formă de oxizi. Sulful este antrenat sub formă de picături de mată sau sulfuri care pe drum parțial se oxidează în sulfat, parțial se depun, și din acest motiv scade conținutul de sulf total de-a lungul traseului. Conținutul de sulf sub formă de sulfat crește însă prin reacția dintre particulele fine de oxizi antrenați de gaze și bioxidul de sulf al cărui conținut în gaze crește de-a lungul desfășurării procesului tehnologic.

Operația de distilare se efectuează asupra concentratelor zincoase aglomerate în amestec cu cărbune.

Șarja este încărcată în retorte așezate într-un cuptor și încălzite la 1 250–1 300°C. La această temperatură au loc reducerea oxidului de zinc cu cărbune și vaporizarea zincului metalic obținut, care condensează în afara retortelor.

Precizăm că la această instalație putem deosebi două trasee de gaze:

a) Gazele de ardere rezultate de la încălzirea cuptoarelor.

b) Gazele de distilare rezultate din retorte.

În mod teoretic gazele de ardere nu ar trebui să conțină prafuri, deoarece aceste gaze nu fac decît să încălzească retortele în care este încărcată șarja zincoasă, însă în timpul lucrului retortele crapă, și în acest fel se elimină vapori de zinc.

Tabela 17

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A PRAFURILOR DE LA CONVERTIZAREA MATELOR

Nr. crt.	Denumirea prafurilor	Cu, %	Pb, %	Zn, %	Fe, %	Cd, %	S_t, %	$S_{SO_4O^{2-}}$, %	As, %	Ge, g/t	Tl, g/t	In, g/t
	Mate cupro-plumboase											
1	Intrare în ciclon P_1	2,0	59,2	4,7	–	urme	–	–	–	–	–	–
2	Intrare în filtru P_2	0,46	59,9	4,9	–	urme	–	–	–	–	–	–
3	Ieșire filtru P_2	0,33	60,1	7,4	–	urme	–	–	–	–	–	–
4	Probă medie anuală	0,6	50–60	4–6	0,2–0,5	urme–0,1	9,5–11	7–10	1,5–2,4	3	10–15	50–100
	Mate cuproase											
1	Praf depus camera *1*	40,7	5,45	2,44	–	–	15,5	1,57	0,3	0,6	lipsă	10–100
2	Praf depus camera *2*	41,0	7,10	1,73	–	–	13,73	3,53	0,15	1,05	lipsă	10–100
3	Praf depus camera *3*	33,0	15,05	3,13	–	–	12,11	3,20	0,18	0,87	lipsă	10–100
4	Praf depus ciclon mare	26,6	22,7	5,5	–	–	10,75	3,38	0,2	1,46	lipsă	10–100
5	Praf depus ciclon mic	7,3	39,4	12,2	–	–	7,69	6,78	1,3	1,15	lipsă	10–100
6	Praf ieșit din cicloane	0,88	53,04	11,34	–	–	–	–	–	1,38	lipsă	10–100

Tabela 18

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A GAZELOR REZULTATE LA DISTILAREA ZINCULUI

Nr. crt.	Componentul	Unitatea de măsură	Gaze de ardere					Gaze de distilare				
			I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
1	CO_2	%	7,0	5,0	7,4	6,4	8,2	0,3	0,3	0,6	0,7	0,7
2	O_2	%	7,8	14,0	8,1	9,6	5,6	20,1	20,0	19,2	20,8	18,8
3	CO	%	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,4	0,5	0,2	0,1	0,2
4	N_2	%	85,1	80,0	84,3	83,9	86,1	79,2	79,2	80,0	78,4	80,3

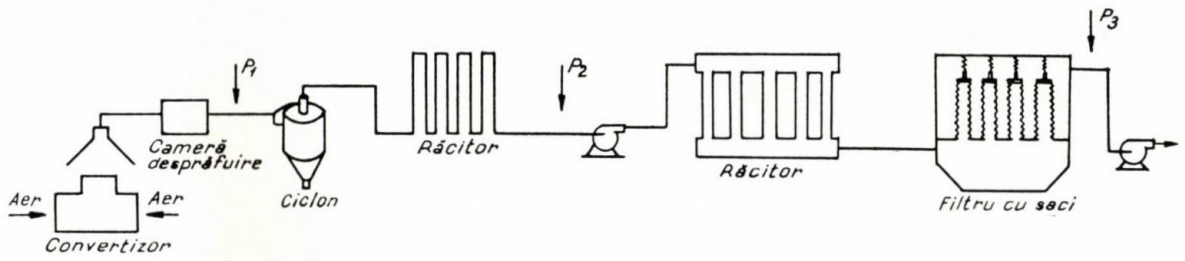


Fig. 4. Schema instalaţiei de convertizare a matelor cupro-plumboase.

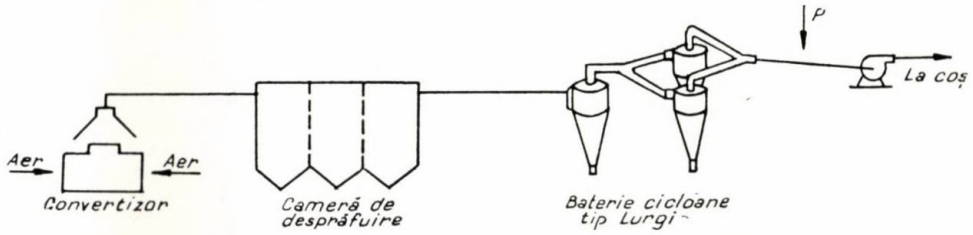


Fig. 5. Schema instalaţiei de convertizare a matelor cuproase.

De asemenea, la schimbarea retortelor crăpate cad cioburi şi zgură zincoasă în camerele de ardere unde zincul distilă, şi astfel gazele de ardere transportă pînă la coş şi evacuează în atmosferă prafuri ce conţin metale. Conţinutul de praf al acestor gaze variază foarte mult şi este funcţie numai de starea cuptoarelor.

Gazele de distilare apar din retorte imediat după încărcarea şarjei, datorită distilării materiilor volatile din cărbune şi apoi din reacţia de reducere dintre cărbune şi oxizii metalici din şarjă. Din această reacţie rezultă gaze cu un conţinut ridicat de oxid de carbon care este aprins la ieşirea din alonje. Gazele arse de la o faţă a unui cuptor sînt preluate de o hotă prevăzută cu mai multe coşuri (două sau trei), prin care aceste gaze sînt evacuate în atmosferă. Deoarece condensatorul nu reţine toţi vaporii metalici o parte din ei trec în gazele arse la ieşirea din alonje regăsindu-se aici sub formă de oxizi în prafurile care le însoţesc.

În tabela 18 sînt arătate cîteva compoziţii ale gazelor de la instalaţia de distilare a zincului; gazele de ardere s-au analizat pe canalul spre coş, iar gazele de distilare s-au analizat la coşurile hotelor unde gazele erau diluate cu mult aer fals.

Din tabela 18 se observă că în zona gazelor de ardere cu unele excepţii compoziţia gazelor rămîne constantă. În zona gazelor de distilare însă conţinutul în CO variază. Astfel, în coloanele I şi II (gaze de distilare), rîndul 3, conţinutul CO este de 0,4—0,5%, pe cînd în celelalte coloane, III, IV şi V (gaze de distilare), rîndul 3, conţinutul este de numai 0,1—0,2%. Aceasta se datoreşte faptului că primele rezultate (I şi II) sînt obţinute la analiza gazelor cînd la cuptor se execută operaţia de tragere a zincului şi deci oxidul de carbon ardea numai parţial. Celelalte rezultate (III, IV şi V) sînt obţinute în timpul distilării zincului, adică atunci cînd gazele ce ieşeau din condensator erau arse şi deci oxidul de carbon ardea transformîndu-se în bioxid de carbon. Gazele ieşite prin neetanşeităţi şi cele nearse complet ridică conţinutul gazelor de la hote la 0,2—0,3% CO. În tabela 19 sînt arătate conţinuturile de praf atît în gazele de ardere cît şi în cele de distilare în diferite faze ale procesului tehnologic.

Tabela 19

CONŢINUTUL DE PRAF AL GAZELOR TEHNOLOGICE DE LA INSTALAŢIA DE DISTILARE A ZINCULUI

Nr. crt.	Proba	Unitatea de măsură		II	III	IV	V
1	Gaze de ardere Gaze de distilare	g/Nm³	1,173	1,853	1,327	0,912	0,419
2	Distilarea	g/Nm³	0,1205	0,1285	0,1225	0,0775	0,0434
3	Tragerea zincului din condensator	g/Nm³	0,762	0,530	0,400	0,2256	0,206
4	Desfacerea retortelor şi schimbarea şarjei	g/Nm³	0,755	0,818	4,09	1,858	2,265

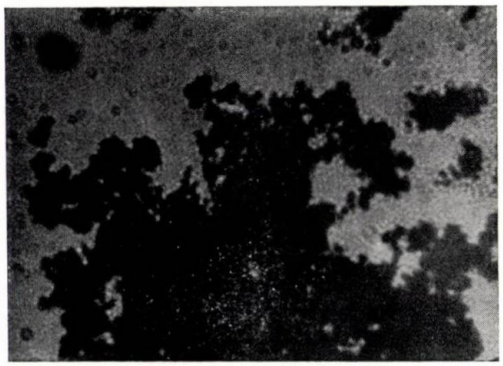


Fig. 6. Aspectul microscopic al prafurilor de la convertizarea matelor cupro-plumboase (mărire 1 000 de ori).

Conţinuturile în praf ale gazelor arse nu respectă nici o regulă. La gazele de distilare, însă, se observă că procentul de praf creşte în ordinea următoare a operaţiilor ce se efectuează la cuptor:

a) Distilarea.
b) Tragerea (evacuarea zincului lichid din condensatoare).
c) Desfacerea retortelor şi schimbarea şarjei.

Aceasta este natural deoarece în timpul operaţiei de distilare condensatoarele sînt închise, iar gazele trec prin alonje unde depun prafuri de zinc şi apoi ies afară din instalaţie.

La operaţia de tragere alonjele lipsesc, iar zincul lichid din condensator este agitat cu lingura pentru a fi evacuat şi deci se obţin mai multe prafuri.

La operaţia de schimbare a şarjei condensatoarele din faţa retortelor sînt scoase, iar şarja din retorte este evacuată prin agitare. În asemenea condiţii se produc desigur mai mulţi oxizi metalici care trec în gaze sub formă de praf.

La această din urmă operaţie s-au făcut mai multe măsurători stabilindu-se într-un caz alura curbei conţinutului de praf în gaze în funcţie de timp. Rezultatele sînt arătate în tabela 20.

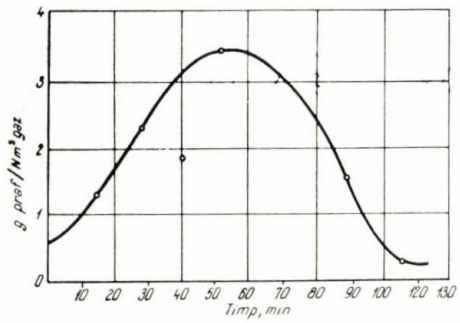


Fig. 7. Variaţia conţinutului de praf în gaze în funcţie de timp la operaţia de schimbare a şarjelor la distilarea zincului.

Tabela 20

CONŢINUTUL DE PRAF AL GAZELOR DE DISTILARE ÎN TIMPUL SCHIMBĂRII ŞARJELOR DIN RETORTE

Timpul de la începutul operaţiei, min	14	28	40	52	88	105
Conţinutul de praf în gaze, g/Nm³	1,2890	2,265	1,852	3,320	1,57	0,346

Rezultatele din această tabelă sînt trecute în diagrama din figura 7.

Din tabela 20 şi figura 7 se observă o creştere a cantităţii de praf în gaze ca apoi acesta să scadă, ajungînd la 105 min de la începutul operaţiei, la o valoare apropiată de cea iniţială. Această variaţie a conţinutului de praf în gaze în timpul operaţiei de evacuare şi încărcare a retortelor depinde numai de modul de lucru de la cuptoare. Durata de degajare mai intensă a prafului cît şi conţinutul său în gaze nu sînt funcţii reciproce, ci depind numai de felul de manipulare şi de starea cuptorului.

Observaţiile microscopice asupra prafului antrenat cu gazele în timpul operaţiei de distilare arată că el este format din oxizi metalici avînd dimensiunile sub 2 μ, sînt de culoare gri-deschis şi foarte rar se întîlnesc particule mai mari pînă la 5 μ, acestea fiind de culoare închisă, probabil cărbune sau zgură din şarja antrenată cu gaze. O analiză granulometrică a acestui praf a arătat următoarea compoziţie:

53,2% particule între 0,4 şi 1 μ;
46,8% particule între 1 şi 2 μ.

Concluzii

Din examinarea datelor prezentate se pot trage concluzii pe de o parte în legătură cu compoziţia gazelor şi pe de altă parte în legătură cu cantitatea de praf antrenată cu gazele tehnologice.

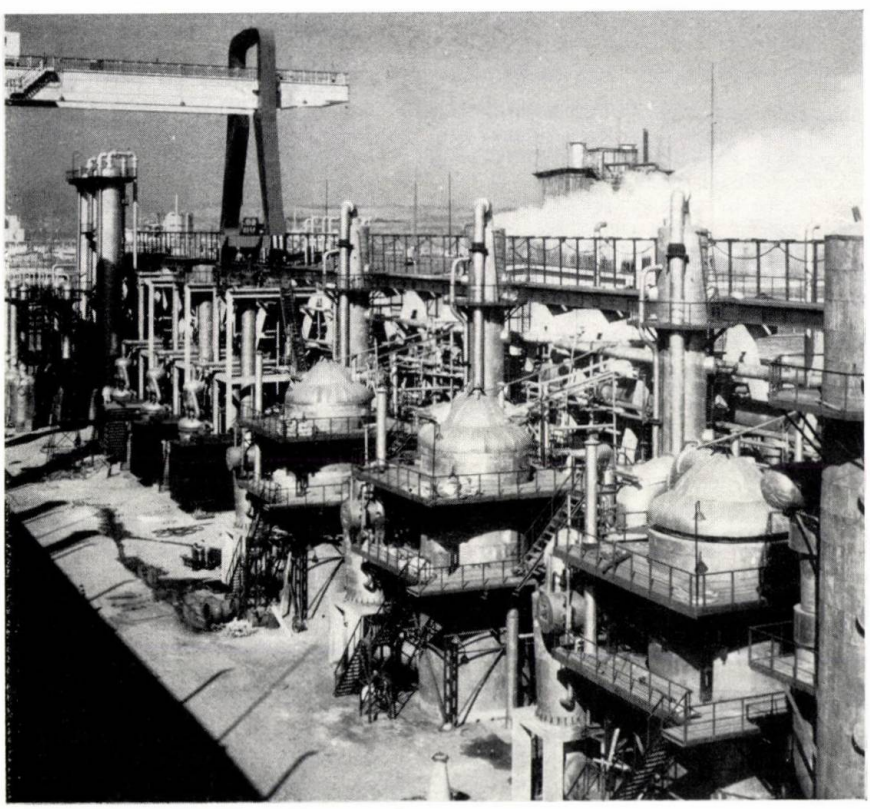
1. Din punctul de vedere al compoziţiei gazelor există gaze tehnologice care pot fi evacuate direct în atmosferă luînd în considerare fie înălţimea coşului, fie regiunea unde se evacuează.

2. Din punctul de vedere al conţinutului de praf în gaze se impune purificarea gazelor de praf înainte de evacuarea lor în atmosferă la marea majoritate a instalaţiilor pirometalurgice fie din considerente economice de captare a unor mari cantităţi de metale neferoase, fie din considerente igienice de a nu răspîndi noxe.

3. Rămîn deschise problemele valorificării acestor subproduse pentru a readuce în balanţa economică a ţării mari cantităţi de sulf, metale neferoase uzuale (Pb, Cu, Zn) şi metale rare sau disperse (Cd, Se, Te, Ge, In) care altfel se pierd, fiind aruncate în atmosferă.

Bibliografie

1. *** Antrenări de zgure din cuptoarele metalurgice. Redactor coordonator prof. Semenenko, N. A. Metalurghizdat, Moscova, 1959.



Un aspect de la Combinatul de îngrăşăminte cu azot — Piatra Neamţ.

I. Moldovan, D. Săndulescu, Al. Gh. Ionescu şi C. Radovici

ALUMINA DE ÎNALTĂ PURITATE PENTRU CATALIZATORI

Exigenţa asupra purităţii oxidului de aluminiu a crescut foarte mult o dată cu utilizarea acestuia — ca atare sau în amestec cu alţi compuşi — drept catalizator într-o mare varietate de reacţii eterogene (reformare, hidrogenări, deshidratări, izomerizări etc.).

Obţinerea unei alumine de o înaltă puritate prezintă importanţă pe de o parte pentru eliminarea unor elemente cu acţiune nocivă, iar pe de altă parte pentru dozarea precisă a microelementelor activatoare.

Purificarea aluminei tehnice în scopul obţinerii unei substanţe pure reprezintă un proces foarte laborios incluzînd operaţii de dizolvare, filtrare, recristalizare, precipitare, în care sînt introduse în circulaţie volume importante de lichide, multe dintre acestea cu acţiune corosivă. Considerentele economice impun o limitare a fazelor de purificare în aşa fel încît substanţa să poată corespunde din punctul de vedere al purităţii numai unui anumit tip de catalizator. Consecinţa este o limitare a domeniului de aplicabilitate a substanţei astfel purificate.

Obţinerea unei alumine de puritate ridicată pe o cale indirectă, care să rezolve pe de o parte problema unei scheme industriale complicate, iar pe de altă parte să poată asigura un material de o puritate superioară cu aplicaţii generale, apare deci interesantă sub dublu aspect, economic şi tehnologic.

O soluţie este oferită de posibilitatea utilizării ca intermediar a unui compus organic al aluminiului, care printr-o hidroliză să poată da hidrat de aluminiu.

Compusul organic trebuie să aibă o volatilitate suficientă pentru a se putea purifica prin distilare. Astfel, din aluminiu metalic prin reacţie cu un monoalcool se poate obţine alcoolatul respectiv (alchiloxidul de aluminiu), în prezenţa unui catalizator: CCl_4 sau $HgCl_2$:

$$Al + 3R{-}OH \rightarrow Al(O{-}R)_3 + 3/2\ H_2$$

Alcoolatul se poate distila la vid pentru separare de săruri anorganice şi de catalizator, apoi se hidrolizează, obţinîndu-se hidratul de aluminiu şi recuperîndu-se alcoolul:

$$Al(O{-}R)_3 + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3R{-}OH$$

Prelucrarea ulterioară a hidratului se face după o schemă obişnuită, incluzînd uscarea, calcinarea şi condiţionarea în scopul obţinerii structurii dorite.

Acest procedeu formează obiectul a două patente cu specificaţie asupra utilizării de *sec*-butoxid de aluminiu [1] şi de amiloxid de aluminiu [2].

H. C. Stumpf şi colaboratorii [3], în cadrul unui studiu asupra formelor cristalografice ale aluminei, citează şi o probă de alumină de înaltă puritate obţinută prin hidroliza controlată a izopropoxidului de aluminiu.

Pines şi colaboratorii [4] compară activitatea aluminei obţinute prin hidroliza izopropoxidului cu alte două tipuri de alumină obţinute, respectiv, prin precipitare cu amoniac din soluţie de azotat de aluminiu pur sau prin precipitare cu CO_2 din soluţie de aluminat de potasiu (obţinută prin dizolvarea aluminiului 99,99 % în soluţie de KOH). Reiese activitatea superioară a aluminei din izopropoxid în reacţia de izomerizare a ciclohexenei la metilciclopentene şi la izomerizarea 3,3-dimetil-*i*-butenei la hexene.

1. Partea experimentală

În lucrarea de faţă s-a urmărit obţinerea unei alumine de înaltă puritate prin utilizarea ca intermediar a izopropoxidului de aluminiu.

a) *Obţinerea izopropoxidului*

Sinteza izopropoxidului a fost efectuată utilizînd Al pur în granule şi alcool izopropilic p.a. Alcoolul a fost uscat prin refluxare pe CaO.

Reacţia a fost executată în balon de sticlă de 250 şi 500 ml prevăzut cu refrigerent de reflux. Catalizatorul utilizat a fost un amestec de CCl_4 şi $HgCl_2$ în proporţii de CCl_4: 1 ml/100 ml alcool, $HgCl_2$: 0,05 g/100 ml alcool.

Catalizatorul a fost introdus în alcool, după care acesta a fost adus la reflux, apoi a început introducerea aluminiului granulat. Introducerea s-a făcut în porţiuni, pentru a se preveni ambalarea reacţiei, luîndu-se ca reper debitul hidrogenului eliberat din reacţie.

Întrucît umiditatea produce descompunerea izoproxidului, a fost necesar să se prevină intrarea aerului umed în vasul de reacţie, prin utilizarea unui turn cu silicagel la ştuţul de aerisire al balonului.

Terminarea reacţiei a fost sesizată prin încetarea degajării de hidrogen. Randamentul, calculat pe cantitatea de alcool

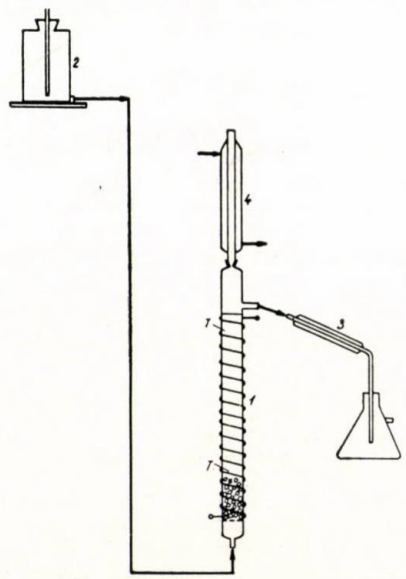


Fig. 1. Schema unui reactor semicontinuu pentru obţinerea izopropoxidului de aluminiu.

consumată în reacţie, a fost de 55—65%. Aici trebuie precizat că introducerea unei agitări ar fi putut aduce o mărire a randamentului.

Menţionăm că există şi posibilitatea de a realiza reacţia în flux semicontinuu şi continuu. În figura 1 se redă reactorul de laborator preconizat pentru o funcţionare semicontinuă. Reactorul este un tub de sticlă, prevăzut cu o înfăşurare electrică pentru încălzire, în care se introduc, la partea inferioară, inele Raschig pentru preîncălzirea alcoolului, şi peste acestea şpan de aluminiu. Alcoolul izopropilic uscat, conţinînd catalizatorul, este alimentat dintr-un vas Mariot, *2*, pe la partea inferioară a reactorului. Pe la partea superioară iese amestecul de reacţie, care este răcit prin răcitorul *3*. La capul reactorului este prevăzut un refrigerent ascendent pentru reflux şi pentru evacuarea hidrogenului, *4*. Viteza de reacţie poate fi reglată prin debitul de alcool,

Sistemul poate fi utilizat şi în funcţionare continuă, situaţie în care aluminiul va fi introdus în capul reactorului, printr-un dozator. Reglarea debitului de introducere a aluminiului în acest caz reprezintă o altă modalitate de reglare a vitezei de reacţie.

Realizarea reacţiei în flux continuu, în acest caz, în afară de alte avantaje prezintă şi avantajul unui randament ridicat de utilizare a aluminiului, datorită posibilităţii de a conduce reacţia în diluţii optime de izopropoxid.

Amestecul de reacţie a fost supus, în continuare, distilării la presiune atmosferică, pentru îndepărtarea alcoolului nereacţionat şi a CCl_4. Apoi, produsul brut a fost distilat la vid de 5—10 mm col. Hg pentru colectarea izopropoxidului pur. Întrucît impurităţile care însoţesc izopropoxidul sînt săruri anorganice cu tensiuni de vapori extrem de scăzute în condiţiile distilării (130—140°C la 7 mm col. Hg), problema care s-a pus a fost doar aceea a limitării antrenărilor din vasul de distilare. În acest scop a fost utilizată distilarea cu coloană Vigreux.

b) *Obţinerea hidratului de aluminiu*

Hidroliza izopropoxidului de aluminiu a fost executată prin introducerea acestuia în apă distilată, sub agitare foarte puternică.

Izopropoxidul distilă ca un lichid foarte vîscos, fără culoare, cu punct de topire de 118°C, prezentînd o mare tendinţă de subrăcire, aşa încît se solidifică numai prin şedere la temperatura camerei timp de cîteva zile. Pentru o manipulare bună, produsul a fost în prealabil dizolvat în alcool izopropilic uscat. Soluţia a fost introdusă prin picurare în apă distilată sub o puternică agitare.

Introducerea a fost efectuată în curent de aer uscat, în scopul de a preveni hidroliza izopropoxidului înainte de a ajunge în contact direct cu apa.

Agitarea a fost realizată cu un agitator turbină la 10 000 rot/min. Astfel au fost realizate în mod concomitent hidroliza şi dispersarea foarte fină a hidratului.

Separarea hidratului a fost realizată prin centrifugarea suspensiei într-o centrifugă cu cupe.

c) *Tratament termic — structură — puritate*

Hidratul de aluminiu obţinut conform celor arătate a fost uscat în etuvă la temperatura de 50°C şi presiune atmosferică pînă la greutate constantă. Uscarea a fost continuată, tot pînă la greutate constantă, la temperaturile de 80, 120, 160 şi 220°C. La temperatura de 220°C s-a constatat că materialul nu mai pierde apă.

Tratamentul termic a fost continuat prin calcinare 14 ore la 340°C şi cîte 10 ore la 450, 550 şi 650°C.

După terminarea fiecărei etape a acestui tratament au fost extrase probe pentru analiza cu raze X.

Studiul roentgenografic s-a făcut cu ajutorul unei instalaţii TUR 60. S-a folosit radiaţia de Co filtrată de componenta $K\beta$ cu Fe. S-a urmărit variaţia structurii în funcţie de temperatură, iar pentru η-alumină, variaţia diametrului mediu al cristalelor în funcţie de temperatură.

S-au stabilit următoarele:

a) La 50°C analiza structurală indică prezenţa α şi β-trihidraţilor de alumină în cantităţi aproximativ egale.

b) Pînă la 120°C structura nu se schimbă, ci rămîne identică cu cea de la 50°C.

c) La 160°C începe transformarea hidraţilor iniţiali în η-alumină. Aceasta continuă la 220°C şi este totală la 340°C.

d) La 450, 550 şi 650°C structura rămîne aceeaşi — cubică — $a = 7{,}95$ Å, identică cu cea a η-aluminei.

e) La 550°C se observă o creştere a diametrului mediu al cristalelor de alumină cu ~ 15%, iar la 650°C ~ 25% faţă de diametrul mediu al cristalelor de alumină la 450°C.

În concluzie, studiul roentgenografic stabileşte că:

1. Precipitatul uscat la 50°C este un amestec de hidraţi din care apa poate fi înlăturată fără schimbarea reţelei cristaline.

2. Se poate obţine η-alumină cu diametrul cristalelor diferit în funcţie de temperatura de calcinare. Putem menţiona că η-alumina, după calcinarea la 650°C, are diametrul mediu al cristalelor egal cu cel al cristalelor de η-alumină din catalizatorul Sinclair-Baker proaspăt, utilizat la reformarea catalitică [6].

Analiza prin spectrul de emisie a aluminei obţinute pe calea descrisă indică prezenţa următoarelor impurităţi (procente greutate la 100):

$$\text{Ca: } 10^{-3} - 10^{-4};\ \text{Cu: } 10^{-3} - 10^{-4};\ \text{Fe: } 10^{-3} - 10^{-4};$$
$$\text{Mg: } 10^{-3};\ \text{B: } 10^{-2};\ \text{Si: } 10^{-1} - 10^{-2}.$$

Pentru comparaţie se dă analiza unui suport de Al_2O_3 obţinut prin purificarea unei alumine tehnice (procedeu PETROCHIM):

$$\text{Ca: } 10^{-3} - 10^{-4};\ \text{Cu: } 10^{-3} - 10^{-4};\ \text{Mn: } 10^{-3};\ \text{Mg: } 10^{-1};$$
$$\text{Pb: } 10^{-3};\ \text{Ga: } 10^{-2};\ \text{Fe: } 10^{-1};\ \text{B: } 10^{-2};\ \text{Si: } 1.$$

Deci, se remarcă lipsa elementelor Pb, Mn şi Ga şi o cantitate mult mai redusă de Fe.

Se menţionează, de asemenea, absenţa Na care nu a putut fi pus în evidenţă la spectrofotometrul cu flacără model Zeiss, prin metoda dezagregării cu H_2SO_4 şi HCl ($< 10^{-4}$% g) *.

Metoda descrisă permite şi abordarea unor metode speciale pentru prepararea de catalizatori. În continuare se redă felul în care a fost obţinut un catalizator de silice-alumină cu adaos de crom hexavalent, catalizator utilizat pentru polimerizarea etilenei.

Într-o soluţie de acid silicic de puritate avansată ** s-a introdus soluţia de izopropoxid de aluminiu, prin picurare cu agitare puternică. Gelul de hidrat ce s-a format a fost dispersat bine în mediu, apoi s-a introdus o cantitate determinată de soluţie de CrO_3. Introducerea anhidridei cromice aduce o scădere a *p*H-ului pînă la limita de precipitare a SiO_2. Amestecul de gel de $Al(OH)_3$, gel de SiO_2 şi CrO_3 este omogenizat bine prin agitare, concentrat prin încălzire, apoi condiţionat prin şpriţare la forma dorită. Acest catalizator a prezentat următoarele impurităţi: $\text{Ca: } 10^{-2} - 10^{-3}$; $\text{Ti: } 10^{-1}$; $\text{Mg: } 10^{-2}$. Nu a fost identificat sodiu ($< 10^{-4}$% g).

Mai mulţi autori au scos în evidenţă importanţa conţinutului în metale alcaline al catalizatorilor pe bază de alumină. Astfel, P i n e s şi colaboratorii [4] relatează că η-şi γ-alumina sînt catalizatori buni pentru izomerizare, dacă sînt lipsiţi de metale alcaline, dar cantităţi de 0,05% metal alcalin afectează de cele mai multe ori activitatea catalitică a aluminelor. B r i d g e s şi colaboratorii [5] relatează că adaosul de metal alcalin într-un catalizator de oxid de crom-alumină măreşte activitatea acestuia în reacţia de dehidrogenare a ciclohexanului, prin acţiunea de otrăvire a poziţiilor acide de pe suprafaţa catalizatorului.

Întrucît metoda prezentată în această lucrare elimină practic complet metalele alcaline, aceasta permite obţinerea de catalizatori specifici pentru diferite procese. Astfel, absenţa sodiului în catalizatorul de reformare poate aduce o îmbunătăţire substanţială a activităţii, în timp ce posibilitatea dozării sodiului în catalizatorul de crom-silice-alumină poate prezenta importanţă în mecanismul reacţiei de polimerizare a etilenei.

Concluzii

Pe baza unei scheme tehnologice simple şi economice (fig. 2) se poate obţine un hidrat de aluminiu de puritate înaintată.

* Analizele spectrale au fost executate de H. C ă l d ă r a r u (emisie) şi Valentina G l ű k (spectrofotometru).

** Acidul silicic a fost preparat de Laboratorul neferoase din soluţie de silicat de sodiu, pe schimbători de ioni.

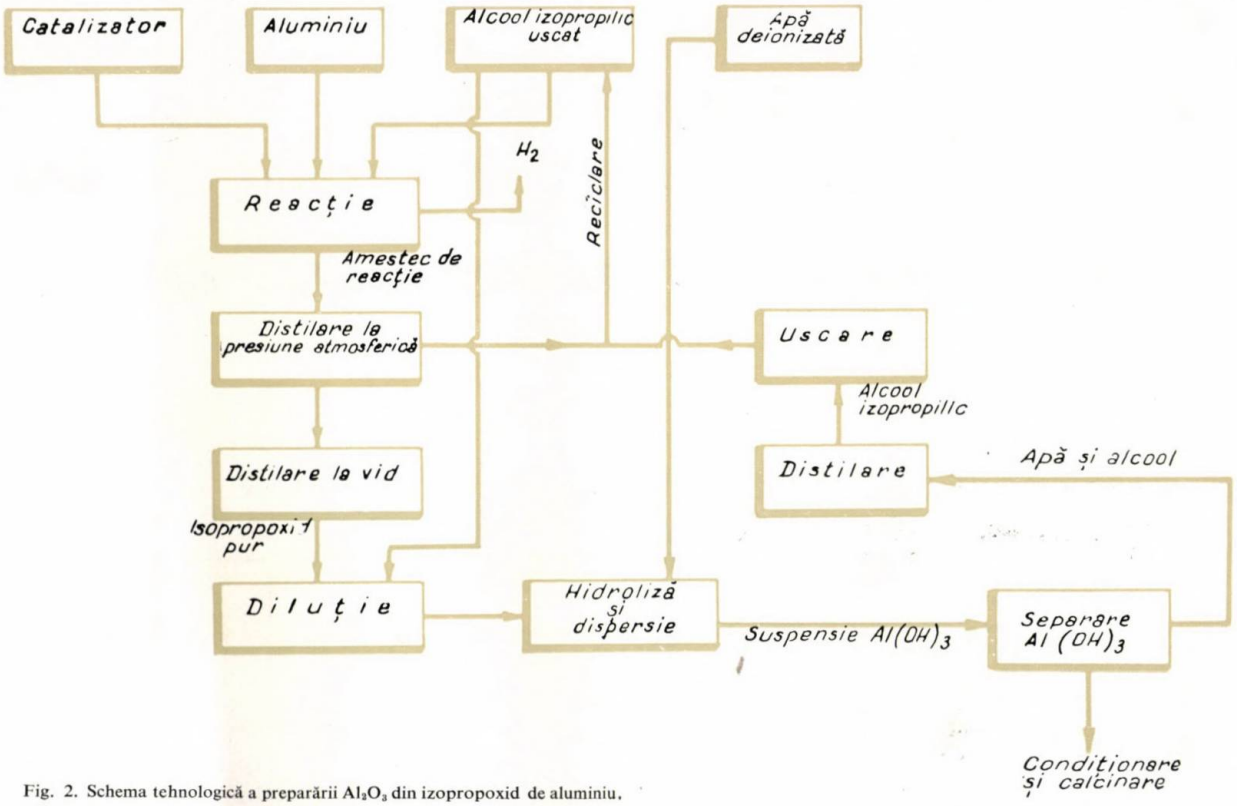


Fig. 2. Schema tehnologică a preparării Al_2O_3 din izopropoxid de aluminiu.

Materiile prime utilizate sînt aluminiul, alcoolul izopropilic (pentru acoperirea pierderilor de recuperare) şi cantităţi foarte mici de CCl_4 şi $HgCl_2$.

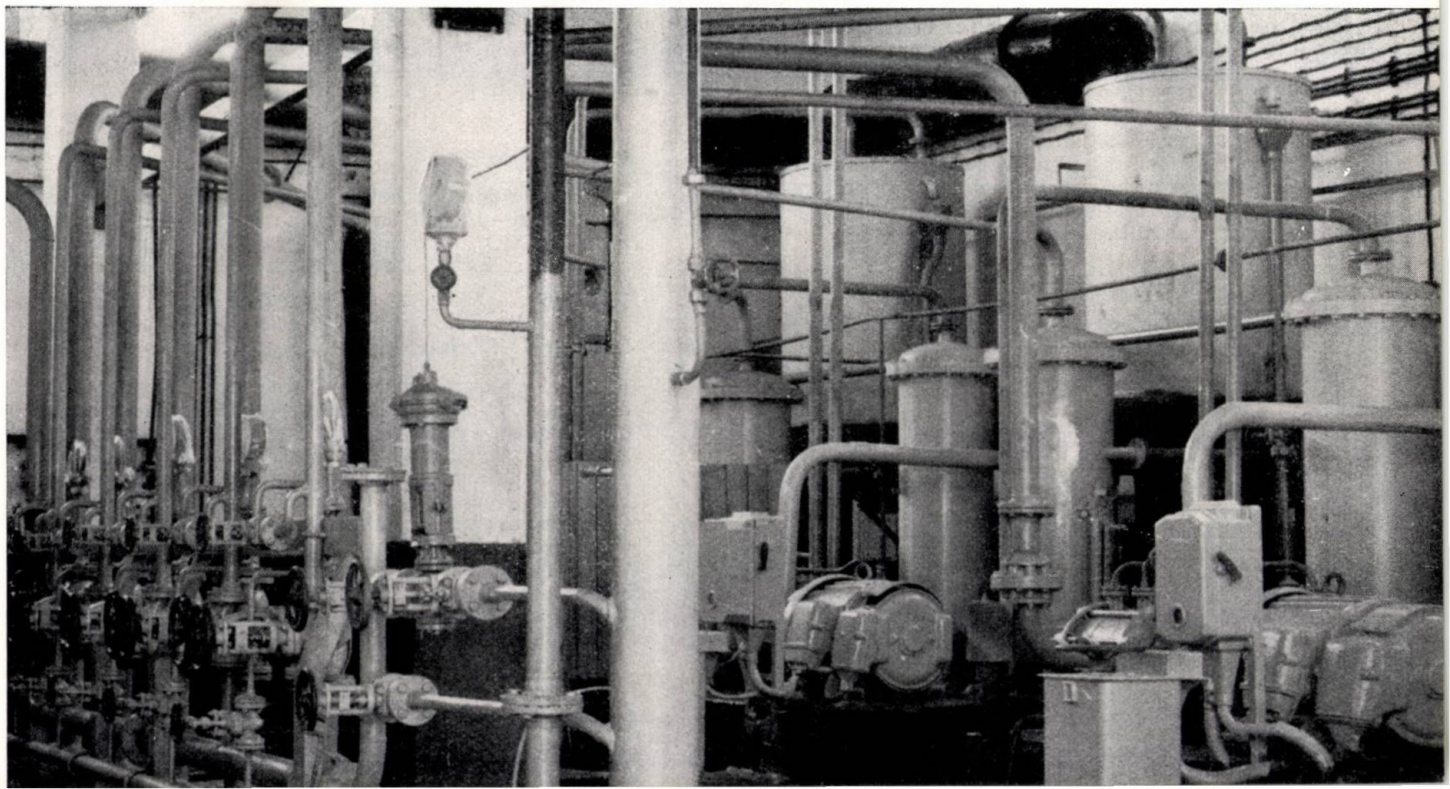
Structura obţinută în urma unui tratament termic predeterminat şi nivelul scăzut al impurităţilor indică posibilitatea preparării unei varietăţi largi de catalizatori cu activităţi specifice pe bază de alumină obţinută prin metoda descrisă.

Institutul de cercetări chimice. Lucrarea a intrat în redacţie în aprilie 1964.

Bibliografie

1. *** P. brit. 667 145, 27 febr. 1952.
2. Kimberlin, C. N. Jr. P.U.S. 2 636 865, 28, apr. 1953.
3. Stumpf, H. C., Russell, A. S., Newsone, J. W. şi Tucker, C. M În: Ind. Eng. Chem. **42**, nr. 7, iul. 1950, p. 1398.
4. Pines, H. şi Haag, W. D. În: J. Am. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 2 471.
5. Bridges, J. M., Rymer, G. T. şi Mc. Iver, D. S. În: J. of. Phys Chem., nr. 5, mai, 1962, p. 871.
6. Radovici C. Studiul catalizatorului de platină pe suport de alumină cu ajutorul difracţiei de raze X, Comunicări ICECHIM, III, 1963 (sub tipar).

Uzinele chimice Turda — Instalaţia de lichefiere a clorului.



I. Duldner şi C. Trabalka

SINTEZA ACIDULUI FLUORHIDRIC ANHIDRU

Utilizările acidului fluorhidric anhidru

Acidul fluorhidric anhidru se utilizează pe scară largă ca materie primă pentru sinteza compuşilor fluoroclorurați ai metanului şi etanului, produşi folosiţi pe de o parte în industria frigului ca agenţi de răcire, iar pe de altă parte ca materie primă pentru obţinerea unor materiale plastice cu bună rezistenţă la temperaturi ridicate şi la acţiunea agenţilor chimici (teflon, hostaflon, viton etc). Un domeniu vast de întrebuinţare a găsit acidul fluorhidric anhidru în industria petrolieră drept catalizator pentru alchilarea olefinelor inferioare cu formarea benzinelor cu cifră octanică ridicată. În chimia anorganică, acidul fluorhidric este întrebuinţat la sinteza unui mare număr de fluoruri metalice şi la separarea uraniului sub formă de hexafluorură de uraniu.

Importanţa deosebită a acidului fluorhidric este arătată şi de creşterea deosebit de rapidă a capacităţilor de producţie. Astfel, în anul 1950 s-a fabricat în S.U.A. o cantitate de 16 000 t acid fluorhidric anhidru, iar în anul 1959 producţia în această ţară a ajuns la 45 000 t.

Proprietăţile fizico-chimice ale acidului fluorhidric

Acidul fluorhidric anhidru este un lichid incolor, volatil, care fumegă puternic în aer. Are miros pătrunzător şi irită puternic mucoasele ochilor şi ale aparatului respirator. În stare lichidă prezintă « asociaţii » de molecule, corespunzătoare formulei $(HF)_6$, care se degradează treptat cu ridicarea temperaturii. Acidul fluorhidric este extrem de higroscopic şi în orice proporţie miscibil cu apa.

Principalele proprietăţi fizice ale acidului fluorhidric anhidru sînt redate în tabela 1, iar în figura 1 este reprezentată variaţia densităţii, a viscozităţii, a tensiunii superficiale, a constantei dielectrice şi a căldurii specifice în funcţie de temperatură.

Acidul fluorhidric formează cu apa un amestec azeotrop cu compoziţia 38,26% HF şi 61,74% H_2O cu punctul de fierbere de 112,0°C la 750,2 Torr (fig. 2). Este evident că prin distilarea unor soluţii mai concentrate pot fi obţinute soluţii cu un conţinut ridicat de acid fluorhidric, echilibrul lichid-vapori al amestecului acid fluorhidric-apă fiind în acest scop deosebit de favorabil.

Datorită corosivităţii şi toxicităţii sale ridicate, în timpul lucrărilor cu acid fluorhidric anhidru trebuie să se ia măsuri de protecţie speciale.

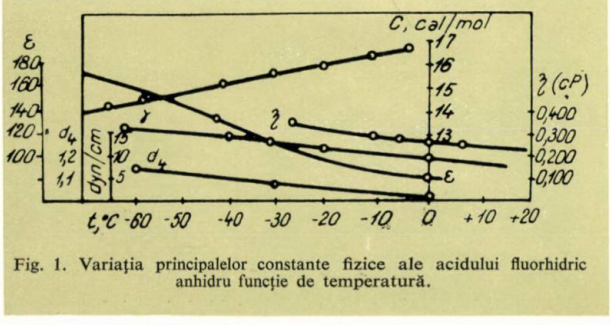


Fig. 1. Variaţia principalelor constante fizice ale acidului fluorhidric anhidru funcţie de temperatură.

Tabela 1

PROPRIEŢĂŢILE FIZICE ALE ACIDULUI FLUORHIDRIC ANHIDRU

Caracteristici	Valoarea
Greutatea moleculară	20,01
Temperatura de fierbere, °C	19,4
Temperatura de solidificare, °C	— 83,0
Temperatura critică, °C	230,2
Căldura de evaporare la 19,4 °C, kcal/kmol	6 025
Densitatea HF lichid, g/ml	$1{,}0020-0{,}0022625\ t=0{,}000003125\ t^2$
Viscozitatea HF lichid, cP	$\log.\ \eta = 4\,282+0{,}006372\,T+\frac{806{,}1}{T}$
Tensiunea de vapori log. P_{Torr}	$7{,}3738-\frac{1316{,}79}{T}$

Reacţiile de formare a acidului fluorhidric

Industrial acidul fluorhidric anhidru şi soluţiile sale apoase se obţin prin descompunerea termică a fluorurilor, şi în special a fluorurii de calciu, cu acid sulfuric concentrat. Procesul poate fi reprezentat prin următoarele reacţii:

a) Reacţia principală:

$$CaF_2+H_2SO_4 \rightarrow 2\ HF+CaSO_4 \qquad (1)$$

b) Reacţii secundare:

$$CaCO_3+H_2SO_4 \rightarrow CO_2+H_2O+CaSO_4 \qquad (2)$$
$$CaS+H_2SO_4 \rightarrow H_2S+CaSO_4 \qquad (3)$$
$$H_2SO_4 \rightarrow SO_3+H_2O \qquad (4)$$
$$3\ H_2S+SO_3 \rightarrow 4S+3\ H_2O \qquad (5)$$
$$SiO_2+4HF \rightarrow SiF_4+2H_2O \qquad (6)$$

Materiile prime

Fluorura de calciu trebuie să fie măcinată şi să aibă granulaţia de 0,05—0,1 mm, un conţinut minim de 95% CaF_2, maximum 2% SiO_2, aproximativ 1% $CaCO_3$ şi urme de sulfuri.

Acidul sulfuric utilizat trebuie să aibă o concentraţie de 96—98%.

Metodele de fabricare

Iniţial generarea acidului fluorhidric s-a efectuat în mod discontinuu, în aparate simple, construite din fontă, plumb sau oţel plumbuit. Forma vaselor a evoluat de la tăvi netede pînă la recipiente de diferite forme, încălzite cu gaze de ardere. Aparatele au fost alimentate cu materii prime pe la partea superioară, iar după terminarea şarjei reziduul dur de sulfat de calciu a trebuit să fie spart şi evacuat manual. Gazele de reacţie au fost trecute prin răcitoare de plumb în scopul separării componenţilor greu volatili, dirijîndu-se pe urmă printr-o baterie de vase de plumb,

umplute cu apă, pentru absorbţia acidului fluorhidric. Pentru a obţine acid fluorhidric de concentraţie ridicată, s-a montat înaintea bateriei de absorbţie un răcitor la temperaturi scăzute.

Un anumit progres a însemnat utilizarea unor retorte orizontale de fier, în care s-a introdus amestecul de reacţie pe nişte tăvi, aşezate pe cărucioare. Evacuarea reziduului s-a simplificat astfel mult, procedeul evoluînd spre modul de lucru continuu.

Generarea continuă a acidului fluorhidric se realizează în tambure rotative, confecţionate din fontă, care permit obţinerea unor capacităţi de producţie ridicate.

Pentru purificarea şi concentrarea acidului fluorhidric brut, poate fi aplicată una dintre metodele următoare:

a) Trecerea gazelor de reacţie prin două condensatoare menţinute la 80°C, respectiv la 30°C, în scopul îndepărtării acidului sulfuric şi a apei, şi condensarea într-un al treilea condensator a acidului fluorhidric cu o concentraţie de 98—100%.

b) Introducerea gazelor, care părăsesc reactorul, într-o coloană în care se separă o parte din acidul sulfuric antrenat şi în continuare trecerea într-un turn, răcit în exterior cu apă, în care se captează 60—80% din acidul fluorhidric, 2,5% acid sulfuric şi restul de apă, urmată de trecerea gazelor astfel purificate într-un condensator la —20°C, cînd se obţine un acid practic anhidru.

c) Absorbţia gazelor de reacţie în acid sulfuric concentrat cînd se obţine un amestec de 50% HF şi 50% H_2SO_4, care, prin încălzire, pune în libertate numai acidul fluorhidric anhidru.

d) Trecerea amestecului de reacţie printr-o cameră de separare cu şicane pentru eliminarea componenţilor mai grei (apa, acidul sulfuric) şi condensarea sulfului. Din această cameră gazele ies cu o temperatură de 54°C şi intră într-o serie de patru coloane de spălare, unde acidul fluorhidric gazos este absorbit în soluţii acide mai diluate recirculate, obţinîndu-se un produs principal cu o concentraţie de 80—85% HF.

În vederea definitivării condiţiilor optime de lucru, în cadrul Institutului «Chimigaz» — Mediaş s-a studiat sinteza acidului fluorhidric anhidru în fază de laborator şi pilot atît în sistem discontinuu cît şi în sistem continuu.

1. *Procedeul discontinuu*

Schema tehnologică a instalaţiei experimentale cu funcţionare discontinuă este reprezentată în figura 3.

Fluorura de calciu şi acidul sulfuric se introduc în cantităţi dozate în generatorul de acid fluorhidric. După amestecarea prealabilă a reactanţilor, în scopul îndepărtării bioxidului de

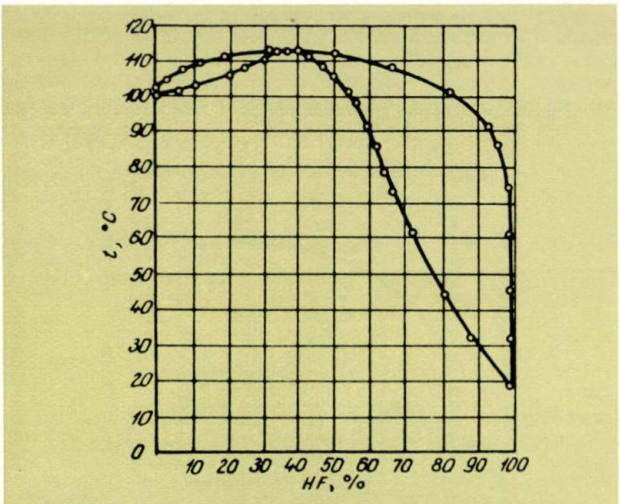


Fig. 2. Echilibrul lichid — vapori al sistemului apă — acid fluorhidric (compoziţia în procente greutate).

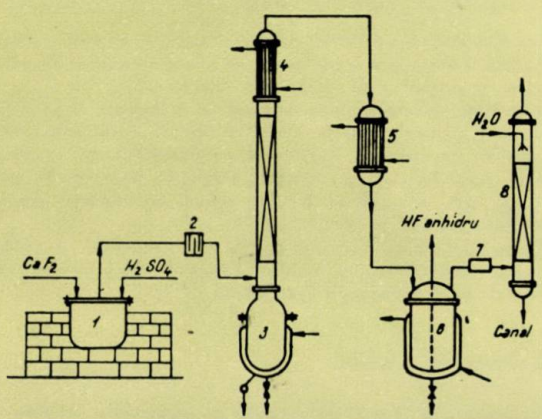


Fig. 3:
1 — generator de acid fluorhidric; *2* — separator; *3* — coloană de rectificare; *4* — deflegmator; *5* — condensator; *6* — vas de captare; *7* — tub de deshidratare; *8* — coloană de spălare.

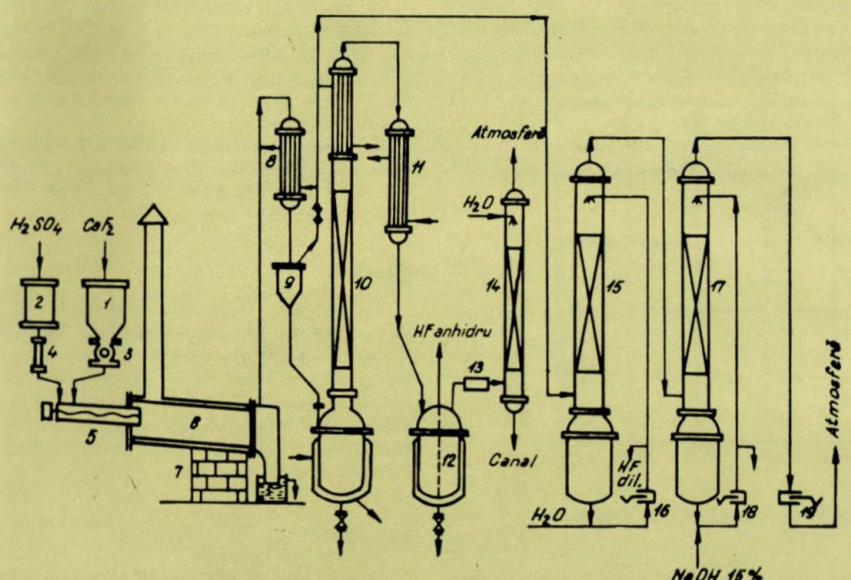


Fig. 4:
1 — buncăr pentru CaF_2; *2* — rezervor pentru H_2SO_4; *3* — dozator celular; *4* — rotametru; *5* — amestecător; *6* — generator HF; *7* — cuptor; *8, 11* — condensatoare; *9* — vas separator; *10* — coloană de purificare; *12* — vas captare; *13* — tub de deshidratare; *14* — coloană de spălare; *15* — coloană de HF diluat; *16, 18* — pompe centrifuge; *17* — coloană de neutralizare; *19* — pompă de vid.

carbon, se închide generatorul şi se începe încălzirea lui treptată pînă la o temperatură de 300°C, cînd se formează acidul fluorhidric prin reacţia dintre fluorură de calciu şi acid sulfuric. Amestecul produşilor de reacţie ieşit din generator intră în coloana de rectificare, în blazul căreia se captează un amestec

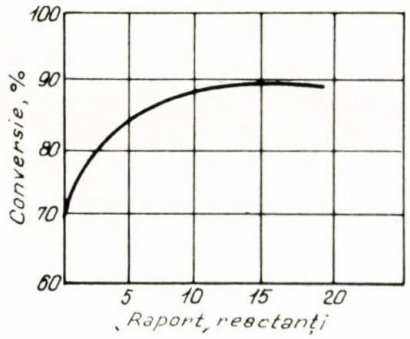


Fig. 5. Diagrama influenţei raportului dintre reactanţi.

format din acid fluorhidric, apă, acid sulfuric şi sulf elementar. În partea superioară a coloanei se elimină acidul fluorhidric anhidru, impurificat cu gaze greu condensabile, ca CO_2, SiF_4 şi SO_3. Prin răcirea acestui amestec se lichefiază acidul fluorhidric cu o concentraţie de minimum 99,5%, care se colectează într-un vas de captare. Gazele necondensabile, cu o cantitate mică de acid fluorhidric antrenat, trec prin coloana de spălare finală cu apă, în care se dizolvă acidul fluorhidric, restul de gaze eliminîndu-se în atmosferă.

După terminarea şarjei se curăţă reziduul solid de sulfat de calciu, care mai conţine şi puţină fluorură de calciu nereacţionată şi urme de acid sulfuric şi fluorhidric.

2. *Procedeul continuu*

Aparatura şi fluxul tehnologic al sistemului continuu de generare a acidului fluorhidric anhidru sînt reprezentate schematic în figura 4.

Fluorura de calciu şi acidul sulfuric concentrat se amestecă, după dozare, într-un amestecător elicoidal, cînd se obţine o pastă vîscoasă, care este introdusă continuu în generatorul de acid fluorhidric.

Generatorul este format dintr-un tambur cilindric, confecţionat din fier, avînd o viteză de rotaţie de 4—6 rot/min şi o

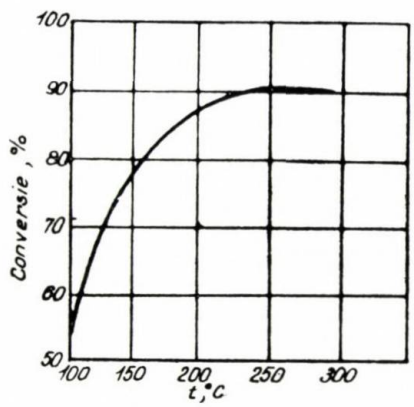


Fig. 6. Influenţa temperaturii de reacţie.

înclinaţie de 1%. Încălzirea generatorului se realizează cu gaze de ardere, generate într-un cuptor de construcţie obişnuită.

Amestecul de reactanţi înaintează în generator şi se încălzeşte treptat pînă la temperatura de lucru. Produşii gazoşi de reacţie sînt evacuaţi pe la ambele capete ale generatorului, care, pentru evitarea scăpărilor de acid fluorhidric gazos, este menţinut sub o mică depresiune. Reziduul format din sulfat de calciu şi fluorură nereacţionată, îmbibat cu cantităţi mici de acid fluorhidric şi sulfuric, se elimină printr-un ştuţ cu închidere hidraulică.

Prin răcirea avansată a gazelor de reacţie se lichefiază un amestec de acid fluorhidric, acid sulfuric şi apă, care se purifică prin distilare la presiune normală şi se obţine ca produs finit acidul fluorhidric anhidru. În scopul îmbunătăţirii calităţii acidului fluorhidric şi al ridicării randamentului de distilare, prin separarea acidului fluorhidric din amestecul azeotrop cu apă, purificarea poate fi efectuată în prezenţa unor agenţi de deshidratare.

Acidul fluorhidric gazos şi gazele necondensabile se trec printr-o coloană cu umplutură, unde prin spălare cu apă se formează o soluţie diluată de acid fluorhidric. În continuare, produşii gazoşi sînt supuşi unei neutralizări finale, cu o soluţie de 15—20% NaOH, obţinîndu-se în acest mod fluorura de sodiu.

Acidul fluorhidric diluat poate fi utilizat fie în industria de sticlărie, fie la obţinerea unor fluoruri anorganice. În experimentările efectuate gradul de transformare a fluorurii de calciu a fost de peste 90%.

Partea experimentală

În experienţele efectuate s-a urmărit influenţa principalilor parametri asupra reacţiei de formare a acidului fluorhidric.

1. *Raportul dintre reactanţi.* În urma studiului efectuat s-a stabilit că pentru obţinerea unui randament maxim în acid fluorhidric anhidru este necesar a se lucra cu un exces de 10—15% acid sulfuric. Un exces mai mare determină impurificarea acidului fluorhidric anhidru, iar utilizarea unei cantităţi mai mici de acid sulfuric nu asigură o conversie avansată a fluorurii de calciu (fig. 5).

2. *Temperatura de reacţie.* Temperatura de reacţie variază între 220 şi 250°C, iar temperatura gazelor de încălzire din exterior între 450 şi 500°C în cazul unei conversii de 90% (fig. 6). Lucrînd la temperaturi mai mici, conversia fluorurii de calciu în acid fluorhidric a scăzut la 65%. Temperaturile mai mari de 250°C nu mai duc la îmbunătăţirea esenţială a rezultatului. Pe de altă parte, se antrenează la aceste temperaturi şi cantităţi mai importante de acid sulfuric, care impurifică acidul fluorhidric obţinut.

3. *Timpul de reacţie.* Lucrînd în condiţiile descrise s-a determinat că timpul de staţionare optim al amestecului de reactanţi în zona fierbinte de reacţie este în medie de 2,5 ore, cînd se obţin rezultatele cele mai favorabile. Micşorarea acestei perioade cauzează o transformare incompletă a reactanţilor şi determină deci consumuri specifice ridicate.

4. *Puritatea materiilor prime.* Utilizînd pentru fabricarea acidului fluorhidric fluorura de calciu cu un conţinut de peste 2% SiO_2 se favorizează reacţia de formare a tetrafluorurii de siliciu (6). Astfel se consumă cantităţi mai mari de acid fluorhidric, fapt care determină micşorarea randamentului în produsul principal.

În ceea ce priveşte acidul sulfuric, nu este recomandabilă folosirea unor concentraţii mai mari de 98%, deoarece în acest caz se obţine un produs impur prin formarea unor cantităţi ridicate de H_2S, SO_3 şi S.

Concluzii

În urma lucrărilor efectuate în cadrul Institutului «Chimigaz» — Mediaş au putut fi definitivate toate aspectele sintezei acidului fluorhidric anhidru, relativ simplă din punct de vedere chimic, însă foarte dificilă datorită mediului deosebit de corosiv în care se lucrează. S-au realizat indici tehnico-economici ridicaţi, iar produsul finit, fiind de puritate avansată, a putut fi utilizat cu rezultate foarte bune în fabricarea hidrocarburilor alifatice clorofluorurate.

Bibliografie

1. Hudlicky, M. Chemie der organischen Fluorverbindungen, Berlin, 1960, p. 21—27.
2. *** Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 7, 1956, p. 584—589.
3. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology, 6, 1951, p. 700—703.
4. Müller, O. În: Industria chimică, nr. 10, 1958, p. 641—644.
5. Barbour, A. În: Chem. and Ind., nr. 26, iul. 1961, p. 958—972.

D. Marcus şi Laura Creangă

Obţinerea sorturilor superioare de diatomit pentru filtrare şi umplutură

Dezvoltarea continuă a diverselor domenii de utilizare a diatomitului impune asigurarea unei game largi de sorturi folosite ca adaosuri de filtrare şi umpluturi.

Deoarece anumite industrii consumatoare solicită sorturi de diatomit cu conţinut scăzut de impurităţi (în special fier şi aluminiu), precum şi o viteză mare de filtrare, ori un grad de alb foarte avansat — în unele cazuri şi un grad de hidrofobizare ridicat — s-a urmărit realizarea sorturilor care să prezinte aceste calităţi.

Unele operaţii importante din tehnologia prelucrării diatomitului pentru obţinerea sorturilor superioare, care fac obiectul prezentului articol, sînt: purificarea chimică şi tratarea la suprafaţă a diatomitului.

★

Pentru lucrările de purificare s-a luat ca materie primă o probă medie de diatomit provenită dintr-un zăcămînt indigen. Caracterizarea acestui diatomit a fost făcută în lucrările anterioare [1, 2], iar compoziţia chimică a fost următoarea: SiO_2 — 75 — 77%; Al_2O_3 — 9,5—11,0%; Fe_2O_3 — 2,8 — 2,9%; CaO — 1,5—1,6%; MgO — 1,2—1,8%; TiO_2 — 0,5—0,6%; P. C. la 1 000°C — 6,2—6,4%. Din acest material s-au făcut încercările de purificare a diatomitului prin tratare cu H_2SO_4 la presiune normală şi temperatura de circa 105°C [2].

În lucrările de purificare s-a utilizat tot acid sulfuric tehnic ca şi în lucrările făcute la presiune normală [2], preferîndu-l acidului clorhidric, pentru a evita condiţii grele de coroziune. În cazul acidului clorhidric procesele de coroziune se accentuează mult cu creşterea temperaturii şi presiunii de lucru, ceea ce impune utilizarea unei aparaturi speciale, rezistente. În cazul folosirii acidului sulfuric vasele plumbuite pot fi cu succes folosite pînă la temperaturi de 180°C, acestea fiind mai convenabile pentru aparatură industrială.

Încercările au fost efectuate în vas plumbuit cu capacitatea de 3 l cînd şarja era de 1/2 kg şi în vas de 800 l, cînd şarja era de 200 kg diatomit brut. Vasele erau rezistente la presiune.

Din lucrările efectuate la presiunea normală şi la fierbere (106°C) au rezultat următoarele condiţii optime pentru purificarea diatomitului cu acid sulfuric: raportul solid/lichid = 3/1; concentraţia acidului ~ 20%; durata patru ore. În lucrările care fac obiectul prezentei publicaţii s-a variat presiunea, respectiv temperatura de lucru, menţinînd constante concentraţia acidului (circa 23%) şi raportul solid/lichid de 3/1. La presiuni fixate s-a urmărit influenţa duratei de tratare.

Pentru aceste încercări de tratare diatomitul s-a adus sub formă de şlam cu cantitatea corespunzătoare de apă, fără o măcinare specială, avansată, în care să aibă loc o dezintegrare totală a materialului, deoarece în cursul tratării cu acid sulfuric sub presiune are loc şi o dezintegrare a diatomitului, fără a distruge structura acestuia prin operaţii mecanice brutale. Acest fapt asigură calităţi superioare produsului finit.

S-au efectuat lucrări de purificare la presiuni între 1 şi 7,5 at, respectiv la temperaturi între 105 şi 170°C. Rezultatele obţinute în funcţie de creşterea presiunii, respectiv temperaturii şi de variaţia duratei de tratare la aceeaşi presiune de lucru sînt arătate în tabela 1. Analizele chimice sînt indicate pentru materialul tratat în autoclavă (autoclavizat), spălat pe filtru pînă la absenţa ionului SO_4^{2-} în apele de spălare şi apoi calcinat la 950°C timp de două ore. Lucrări la presiuni mai mari de 7—7,5 at, respectiv la temperaturi de peste 175°C nu s-au făcut, rezultatele obţinute considerîndu-se complet satisfăcătoare din punctul de vedere al purităţii diatomitului tratat şi pentru a evita probleme dificile de aparatură la temperaturi mai mari.

Din datele tabelei 1 se trag următoarele concluzii:

— Cu creşterea duratei de tratare la presiune, respectiv temperatură constantă conţinutul de impurităţi (Fe şi Al) scade simţitor.

— Cu creşterea presiunii de tratare la durate egale conţinutul de impurităţi scade foarte mult.

— Conţinutul de Ca, Mg, Ti şi SO_4 se menţine la valori foarte apropiate, observîndu-se o oarecare mişcare a conţinutului de CaO şi TiO_2.

— Creşterea presiunii de lucru scurtează mult durata de tratare pentru a obţine produse cu aceeaşi puritate (acelaşi conţinut de impurităţi): o tratare de 1/4 oră la 7—7,5 at este echivalentă cu o tratare de 1/2 oră la 5,5—6 at, una de o oră la 4—4,5 at şi mult superioară unei tratări de două ore la 3 at.

— În general conţinutul de impurităţi principale (fier şi aluminiu) scade în urma tratării în autoclavă foarte mult faţă de tratarea la presiunea normală, chiar la durate mult mai scurte de tratare.

Aspectul materialului calcinat după tratare în autoclavă este mult diferit de cel tratat la presiune normală. Produsul se prezintă cu un grad de alb avansat (datorită conţinutului redus de Fe_2O_3) şi este foarte uşor friabil, ceea ce presupune avantaje nete în prelucrările ulterioare. Dezintegrarea materialului calcinat este foarte mult uşurată în acest caz, fără a necesita măcinări greoaie care să provoace distrugeri de structură, ceea ce schimbă esenţial aspectele tehnologice.

Caracteristicile fizice ale diatomitului tratat în autoclavă sînt arătate în tabela 2. Aceste date se referă la materialul nesupus unei sortări finale, fază indispensabilă oricărui flux tehnologic complet şi care asigură calităţi fizice superioare produselor finite.

Din tabela 2 se pot trage următoarele concluzii deosebit de interesante:

— Greutăţile volumetrice netasate scad vizibil cu creşterea presiunii de tratare în autoclavă, în timp ce greutăţile volumetrice tasate au o tendinţă de scădere foarte lentă.

— Viteza de filtrabilitate se ameliorează constant cu creşterea presiunii de lucru, iar pentru presiune constantă, în funcţie de durata tratării, se observă o îmbunătăţire netă, care este mai accentuată la presiuni de lucru ridicate.

— Greutăţile specifice se menţin la valori foarte apropiate, indiferent de condiţiile de autoclavizare.

— Porozităţile diatomitului tratat în autoclavă variază puţin, observîndu-se, însă, o creştere continuă a porozităţii, cu prelungirea duratei de tratare la presiune constantă.

— Suprafeţele specifice sînt net mai mari decît cele ale materialului tratat la presiune normală, variind cu creşterea presiunii de autoclavizare. Se remarcă faptul că la creşterea duratei de tratare la presiune constantă se observă o creştere netă a suprafeţelor specifice, ceea ce este mult mai accentuată la presiuni mici de lucru.

Trebuie subliniat că în condiţii de lucru cînd se obţin produse cu un conţinut de impurităţi apropiat de cel al materialului tratat la presiune normală (presiuni mici şi durate scurte) caracteristicile fizice sînt foarte apropiate de cele ale diatomi-

Tabela 1

COMPOZIȚIA DIATOMITULUI TRATAT ÎN AUTOCLAVĂ ÎN FUNCȚIE DE CONDIȚIILE DE TRATARE: PRESIUNE, TEMPERATURĂ ȘI DURATĂ

Șarja nr.	Condițiile de tratare			Analiza chimică, %							
	presiune, at	temperatură, °C	durată, h	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_4	CaO	MgO	TiO_2	P.C. la 1 000 °C
1	1	106	4	93,09	2,60	0,45	0,15	0,09	0,02	0,47	0,30
2	2,5–3	132–135	1/2	94,58	2,48	0,39	0,18	0,08	urme	0,87	0,45
3	2,5–3	134–136	2	95,80	2,31	0,21	0,27	0,09	lipsă	0,78	0,30
4	4–4,5	150–151	1/2	95,83	2,09	0,20	0,15	0,04	urme	0,61	0,30
5	4–4,5	150–151	1	96,14	1,48	0,11	0,16	0,03	0,04	0,60	0,51
6	4–4,5	149–152	2	96,68	1,21	0,10	0,15	0,03	lipsă	0,80	0,20
7	5,5–6	160–162	1/2	95,93	1,71	0,17	0,18	0,09	lipsă	0,81	0,40
8	5,5–6	159–162	1	96,20	1,41	0,11	0,15	0,07	0,04	0,36	0,50
9	5,5–6	158–162	2	96,58	1,19	0,10	0,20	0,09	0,04	0,36	0,20
10	7–7,5	169–171	1/4	96,29	1,49	0,17	0,18	0,04	urme	0,73	0,30
11	7–7,5	170–172	1/2	96,57	1,20	0,20	0,22	0,05	0,04	0,41	0,20
12	7–7,5	169–171	1	96,47	1,17	0,08	0,15	0,02	0,03	0,36	0,50
13	7–7,5	168–172	2	97,07	0,62	$<10^{-5}$	0,14	0,03	0,03	$<10^{-4}$	0,50

Obs. Din analiza pentru plumb rezultă că nu are loc o creștere a conținutului de PbO față de materia primă.

tului tratat cu acid sulfuric la 106°C. Se obțin caracteristici fizice superioare numai la produsele care au suferit o purificare avansată în procesul de autoclavizare.

Tabela 2

CARACTERISTICILE FIZICE ALE PRODUSELOR OBȚINUTE ÎN URMA TRATĂRILOR ÎN AUTOCLAVĂ

Șarja nr.	Greutatea volumetrică		Viteza de filtrabilitate, 100 ml H_2O/1 g diatomit	Greutatea specifică	Suprafață specifică, cm^2/g	Porozitatea, %
	netasată, g/l	tasată, g/l				
1	300	540	46′30″	2,20	25 000	75,0
2	298	538	44′32″	2,19	24 700	76,5
3	296	522	39′48″	2,22	66 300	73,4
4	277	529	44′20″	2,23	46 800	76,7
5	244	465	44′52″	2,20	56 200	79,0
6	250	520	40′10″	2,25	78 000	79,7
7	260	513	44′32″	2,18	79 000	76,1
8	254	533	37′	2,26	96 000	81,2
9	244	455	23′34″	2,19	97 800	81,1
10	256	526	40′30″	2,17	78 800	76,2
11	250	494	27′50″	2,26	84 600	75,4
12	247	478	22′08″	2,28	88 000	79,8
13	245	465	18′38″	2,16	82 000	79,0

Obs. Datele se referă la produse nesortate.

Din rezultatele expuse reiese necesitatea scăderii concentrației de acid și a recirculării acidului rezidual pentru a asigura economicitatea operației.

Din lucrările anterioare de tratare cu acid sulfuric executate la presiune normală s-a stabilit că, lucrîndu-se cu concentrații de acid sub 23% H_2SO_4, solubilizarea impurităților decurge în mod defectuos [2]. Pe de altă parte, raportul $S:L$ minim necesar pentru asigurarea manipulării este de 3:1, ceea ce presupune un exces mare de acid sulfuric față de cantitatea calculată stoechiometric pentru impuritățile existente în diatomit.

În vederea stabilirii concentrației de acid și a excesului optim s-au făcut încercări de autoclavizare cu exces de acid față de cantitatea stoechiometrică variind pînă la 70%, așa cum reiese din tabela 3.

Din datele acestei tabele rezultă că se produce o solubilizare avansată a compușilor de fier și aluminiu (impuritățile cele mai nedorite) numai la o concentrație de peste 20% H_2SO_4 în amestecul de reacție.

Față de tratarea la presiune normală (106°C) și durata dublă (patru ore) se obțin rezultate mai bune chiar în autoclavă la o concentrație a acidului de numai 16,6% H_2SO_4, însă pentru obținerea unui produs de calitate superioară se consideră optimă concentrația de lucru 20% H_2SO_4.

Din corelația care există între concentrația acidului și raportul $S:L$ rezultă ca necesar un exces de acid sulfuric față de cel calculat stoechiometric de 50%.

Caracteristicile fizice ale materialului obținut în cazul variației excesului de acid și concentrației acestuia la autoclavizare sînt arătate în tabela 4. Datele se referă la produs nesortat.

Din aceste rezultate se observă că la creșterea excesului de H_2SO_4 față de cantitatea stoechiometrică pînă la 70% (concentrația acidului de reacție crește de la 13,3 la 20%):

— are loc o mărire vizibilă a suprafeței specifice;

— se constată o mărire a vitezei de filtrabilitate la creșterea concentrației acidului în aceleași limite;

— greutățile volumetrice și greutățile specifice au valori foarte aproapiate, în timp ce la porozitate se remarcă o tendință de creștere a acesteia cu mărirea concentrației acidului de atac.

Aceste rezultate duc la concluzia că o concentrație mai mare a acidului mărește puritatea diatomitului din punct de vedere chimic și aduce o îmbunătățire a caracteristicilor fizice necesare unui produs superior. Concentrația de 20% a acidului sulfuric a corespuns cerințelor impuse.

Deoarece cantitatea de acid neintrată în reacție este mare, (circa 1/2 din cea introdusă) a reieșit inevitabil necesitatea

Tabela 3

COMPOZIȚIA DIATOMITULUI AUTOCLAVIZAT ÎN FUNCȚIE DE VARIAȚIA EXCESULUI DE ACID ȘI A CONCENTRAȚIEI: PRESIUNE 7–7,5 at; TEMPERATURĂ 170 ± 2°C

Șarja nr.	Excesul H_2SO_4 față de stoech., %	Conc. H_2SO_4 în amestec reacț., %	SiO_2, %	Al_2O_3, %	Fe_2O_3, %	SO_4^{2-}, %	CaO, %	MgO, %	TiO_2, %	P. C. la 1 000°C, %
16	stoechiometric	13,3	94,13	2,20	0,25	0,10	0,27	0,05	0,41	0,82
19	12,5	15,0	95,51	2,30	0,21	0,14	0,41	0,02	0,42	0,49
18	25,0	16,6	95,48	1,93	0,17	0,11	0,19	lipsă	0,43	0,45
17	37,5	18,3	95,90	1,46	0,18	0,12	0,21	lipsă	0,46	0,47
20	50,0	20,0	96,46	0,62	$<10^{-5}$	0,17	0,24	0,07	$<10^{-5}$	0,32
15(13)	70,0	20,0	97,07	0,62	$<10^{-5}$	0,14	0,03	0,03	$<10^{-4}$	0,5

recirculării acidului rezidual cu completare de acid proaspăt la fiecare şarjă pentru menţinerea concentraţiei la 20% H_2SO_4. Prin răcirea acidului rezidual la temperatura camerei pentru reutilizare, o parte din impurităţi cristalizează, separîndu-se astfel din soluţie.

În tabela 5 se pot urmări creşterea impurităţilor (Fe şi Al) în soluţia acidă reziduală, precum şi analiza chimică a produsului rezultat, pentru a se putea stabili numărul de recirculări de acid ce se pot face.

După patru cicluri de recirculări calitatea produsului nu suferă, aşa cum rezultă din analiza materialului autoclavizat şi calcinat.

De la a treia încercare cu recirculare de acid se constată un consum mai redus de acid şi un conţinut mai mare de impurităţi în produsul finit (Fe şi Al).

Caracteristicile fizice ale probelor rezultate de la autoclavizare cu soluţie acidă reziduală rămîn în limitele celor obţinute la probele autoclavizate cu acid proaspăt.

Urmărind comparativ rezultatele din tabela 4 cu rezultatele din tabela 6 reiese clar că operaţia de recirculare a acidului în limita a patru recirculări nu afectează calitatea produsului finit.

apropiate celor obţinute în cazul unui adaos de 5% NaCl, remarcîndu-se însă o creştere vizibilă a conţinutului de clor (proba α_6 conţine 1,16% clor). Rezultă că nu este necesară mărirea cantităţii de adaos.

Tabela 4

CARACTERISTICILE FIZICE ALE DIATOMITULUI AUTOCLAVIZAT ÎN FUNCŢIE DE EXCESUL DE ACID ŞI CONCENTRAŢIA H_2SO_4 LA TRATARE

Şarja nr.	Greutatea volumetrică		Viteza de filtrabilitate, 100 ml H_2O/1 g diatomit	Suprafaţa specifică, cm^2/g	Greutatea specifică	Porozitatea, %
	netasată, g/l	tasată, g/l				
16	250	500	35′	54 700	2,16	76,2
19	250	472	34′36″	61 000	2,20	76,5
18	254	485	28′30″	66 500	2,11	80,5
17	231	475	19′06″	70 000	2,12	76,2
20	247	463	22′10″	74 000	2,16	80,8

Obs. Datele se referă la produse nesortate.

Tabela 5

DEPENDENŢA COMPOZIŢIEI CHIMICE A PRODUŞILOR ÎN FUNCŢIE DE NUMĂRUL DE RECIRCULĂRI DE ACID REZIDUAL

Şarja nr.	H_2SO_4 consumat faţă de iniţial, %	Analiza soluţiei reziduale, g/l		Analiza produsului calcinat, %							
		Fe	Al	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_4^{2-}	CaO	MgO	TiO_2	P. C. la 1 000°C
21	43,5	3,23	1,79	96,89	1,49	0,087	0,16	0,26	lipsă	0,43	0,37
22	46,8	5,44	2,50	96,47	1,58	0,095	0,15	0,24	0,08	0,48	0,45
23	40,0	5,89	2,07	96,70	1,04	0,092	0,13	0,13	0,02	0,43	0,34
24	32,5	5,90	2,26	96,70	1,10	1,12	0,15	0,18	0,07	0,44	0,38
25	—	5,71	2,60	96,83	1,48	1,15	0,10	0,06	0,01	0,48	0,30

Lucrările anterioare de calcinare a diatomitului la 950°C cu adaosuri pentru scăderea conţinutului de fier [2] ne-au dus la ideia continuării procesului de purificare din autoclavă prin calcinare cu adaosuri, aceste două operaţii fiind indispensabile pentru producerea materialelor de filtrare cu calităţi superioare.

Prin cuplarea acestor două operaţii se poate autoclaviza materialul în condiţii mai comode sub 5 at şi la un timp de tratare mai scurt, realizînd avantaje economice şi micşorînd procesele de coroziune care sînt mai mici la temperaturi mai scăzute.

Diatomitul supus în continuare calcinării cu adaos de NaCl s-a autoclavizat la temperatura de 150—151°C, deci la presiunea de 4—4,5 at timp de 60 min, la raport $S:L=3:1$ şi concentraţie acid 20%. Materialul rezultat de la autoclavizare s-a peletizat

Tabela 6

CARACTERISTICILE FIZICE ALE PROBELOR AUTOCLAVIZATE CU ACID REZIDUAL RECIRCULAT

Şarja nr.	Greutatea volumetrică		Viteza filtrabilă 100 ml H_2O/1g diatomit	Suprafaţa specifică, cm^2/g	Greutatea specifică	Porozitatea, %
	netasată, g/l	tasată, g/l				
21	257	500	26′16″	69 300	2,19	81,1
22	236	472	29′22″	62 400	2,32	77,6
23	237	486	25′46″	71 000	2,27	77,3
24	224	500	25′26″	59 500	2,24	77,0
25	259	527	27′26″	59 000	2,37	78,5

Obs. Datele se referă la produse nesortate.

Tabela 7

COMPOZIŢIA DIATOMITULUI AUTOCLAVIZAT LA 4,5 AT CALCINAT CU ŞI FĂRĂ ADAOS DE NaCl

Proba nr.	Analiza chimică, %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_4	CaO	MgO	TiO_2	P.C. la 1 000°C	Cl
α_0	95,23	1,88	0,18	0,89	urme	urme	0,36	0,2	—
α_8	96,60	1,20	0,08	urme	urme	urme	0,36	0,5	0,03
α_7	96,02	1,19	0,06	urme	urme	urme	0,34	0,4	0,10

cu saramură astfel încît peletele rezultate să aibă un conţinut de NaCl cuprins între 5 şi 12,5%.

Peletele au fost calcinate două ore la 950°C, condiţiile de calcinare fiind stabilite anterior [2]. În cazul încercărilor în mare, tratarea cu saramură s-a făcut pe centrifugă după spălarea materialului autoclavizat.

Din analiza chimică şi caracteristicile fizice ale probei autoclavizate în condiţiile arătate şi calcinate fără adaos (proba α_0 tabela 7) şi aceeaşi probă calcinată cu 5% NaCl (proba α_8 din tabela 7) rezultă că prin operaţia de calcinare cu 5% NaCl se obţine un produs comparabil cu materialul autoclavizat o oră la 7—7,5 at.

În cazul calcinării diatomitului autoclavizat cu cantităţi mai mari de NaCl se realizează produse cu caracteristici foarte

Tabela 8

CARACTERISTICILE FIZICE ALE DIATOMITULUI AUTOCLAVIZAT CALCINAT CU ŞI FĂRĂ ADAOS DE NaCl

Proba nr.	Adaos NaCl, %	Greutatea volumetrică		Viteza de filtrabilitate 100 ml H_2O/1 g diatomit	Suprafaţa specifică, cm^2/g	Greutatea specifică
		netasată, g/l	tasată, g/l			
α_0	—	213	430	40′30″	48 900	2,20
α_8	5	188	510	6′10″	23 185	2,19
α_7	7,5	219	530	6′40″	20 940	2,18
α_6	10	215	540	5′16″	20 553	2,17

Obs. Datele se referă la produse nesortate.

Din urmărirea rezultatelor obținute și a modului de desfășurare a operațiilor s-au tras următoarele concluzii:

— materialul tratat la presiuni mai mici (4,5 at) și durate scurte (o oră), calcinat cu adaos (NaCl), dobîndește o puritate și un grad de alb egal cu cel al materialului autoclavizat la presiuni ridicate;

— diatomitul autoclavizat și calcinat cu adaos (NaCl) se dezintegrează incomparabil mai ușor decît cel tratat la presiune normală și calcinat cu aceeași cantitate de adaos;

— adăugînd NaCl la calcinare se obțin produse a căror măcinare este totuși mai dificilă decît a celor autoclavizate și calcinate fără adaos;

— suprafața specifică a diatomitului calcinat cu adaos este mult scăzută față de cea a materialului calcinat fără NaCl, ceea ce indică modificările structurale suferite în cursul calcinării;

— viteza de filtrabilitate și rezistența la compresie sînt incomparabil îmbunătățite în cazul calcinării cu adaos a diatomitului autoclavizat.

Încercări făcute la scară-pilot, autoclavizînd diatomitul la 4 at (~ 140°C) timp de o oră și calcinînd materialul cu ~ 5% NaCl, au dus la produse ce aveau înainte de sortare caracteristicile fizice ale probelor corespunzătoare de laborator (tabela 8) cu excepția vitezei de filtrabilitate care a fost îmbunătățită (sub 3 min).

Calcinarea diatomitului autoclavizat cu adaos de NaCl aduce două avantaje importante în tehnologia de obținere a diatomitului pentru filtrări. Se realizează produse de calitate superioară în condiții moderate de autoclavizare (presiune redusă), evitînd coroziuni avansate, iar procesul de purificare a diatomitului este definitivat la faza de calcinare. Prin calcinări cu NaCl se îmbunătățesc caracteristicile fizice ale diatomitului, făcîndu-l apt pentru aplicări industriale eficace [3]. Autoclavizarea la presiune mai redusă asigură și avantaje economice (consum de utilități scăzut, aparatură mai puțin costisitoare etc.).

★

Pentru îmbunătățirea tratării la suprafață a diatomitului s-au făcut numeroase încercări de tratare cu săpunuri de calciu, magneziu și aluminiu în condiții cunoscute [2]. De asemenea s-au studiat posibilitățile de tratare cu naftenați de aluminiu și zinc. Dintre toate tratările la suprafață, rezultate bune s-au obținut numai în cazul tratărilor cu săpunuri de aluminiu.

Principiul de lucru a fost același cu cel arătat anterior [2]: precipitarea săpunului insolubil, rezultat dintr-o reacție de dublu schimb între un săpun de sodiu și o sare de metal, direct pe suprafața particulelor de diatomit prezente în mediul de reacție.

Pentru săpunurile de aluminiu, cu care s-au obținut rezultate superioare celor cu săpunuri de zinc, s-a lucrat cu soluții de săpun și de sare (sulfat sau clorură) de concentrații 10%. Cantitatea totală de adaos a fost de 3,5% săpun de sodiu față de diatomit. Necesarul de sare de aluminiu pentru rezultate optime a fost tot de 3,5%, cînd s-a obținut un grad de hidrofobizare de 98,4%. În cazul reducerii adaosului de sare de aluminiu la 2% s-a obținut un grad de hidrofobizare de 95,9%. Aceste date se referă la produse uscate prin atomizare după tratarea la suprafață. Prin calea adoptată operația de tratare la suprafață se încadrează într-un flux continuu, putînd fi astfel prelucrate atît produse autoclavizate cît și cele netratate chimic.

Pentru sorturi superioare de umplutură tratarea la suprafață a diatomitului autoclavizat aduce următoarele avantaje: se asigură produse cu un grad de alb avansat, păstrîndu-se constantă nuanța materialului, independent de variațiile în compoziția materiei prime.

Se obțin produse cu suprafețe specifice ridicate și un grad de hidrofobizare înalt, proprietăți necesare pentru umpluturile utilizate în special la cauciuc și vopsele de culori deschise supuse acțiunii continue a apei [3].

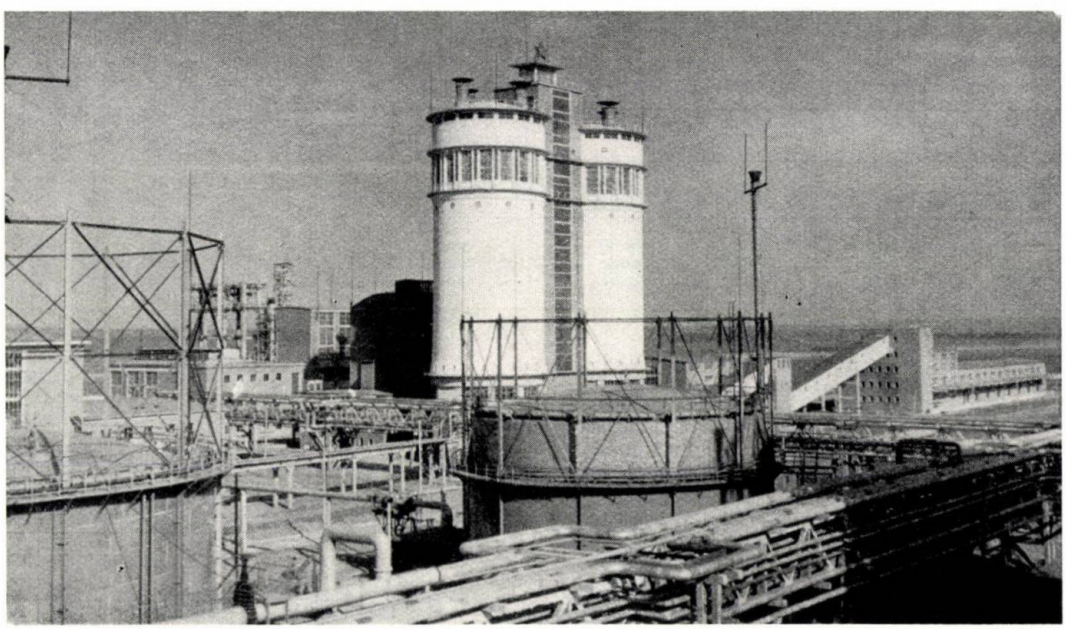
★

Prin lucrările efectuate s-a urmărit stabilirea condițiilor optime pentru două faze principale din tehnologia de prelucrare a diatomitelor. Stabilind condițiile optime de tratare cu acid sulfuric sub presiune s-au realizat produse cu un grad avansat de puritate și cu caracteristici fizice superioare, comparativ egale cu ale produselor străine, bine cunoscute pe plan mondial. De asemenea prin tratarea la suprafață cu săpunuri de aluminiu s-au realizat produse purificate, cu un grad de hidrofobizare foarte ridicat.

Aceste lucrări au dovedit că prin tratamente corespunzătoare se pot obține din diatomite indigene produse de calitate superioară, necesare în diverse domenii ca material de filtrare sau pentru umpluturi.

Bibliografie

1. Kalman, A., Budici, G., Marcus, D., Creangă, L., Nathanson, M. și Florescu, A. Prelucrarea diatomitelor romînești și posibilitățile lor de utilizare. II. Studiul calității unor zăcăminte indigene de diatomit. În: Rev. Chim. București, **9**, nr. 7—8, iul.-aug. 1958, p. 394—397.
2. Șerban, E., Creangă, L. și Marcus, D. Prelucrarea zăcămintelor indigene de diatomit în vederea utilizării lor la filtrări și umpluturi. În: Rev. Chim. București, **13**, nr. 12, dec. 1962, p. 718—723.
3. Kalman, A., Popceanu, F., Creangă, L., Zorio, N. și Budici, G. Prelucrarea diatomitelor romînești și posibilitățile lor de utilizare. I. În: Rev. Chim., București, **8**, nr. 3, mart. 1957, p. 158—162.

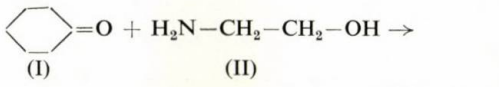


Combinatul de îngrășăminte cu azot—Piatra-Neamț. Turnurile de granulare a azotatului de amoniu.

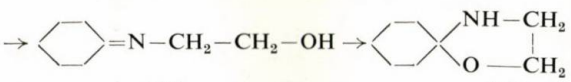
N. Bărbulescu şi M. Stoica*

SINTEZA DI-(CICLOALCAN-SPIRO)-2',5'-OXAZOLIDINELOR

Prin condensarea ciclohexanonei (I) cu β-etanolamina (II) se poate forma fie baza Schiff (III), fie spiro-oxazolidina (IV) corespunzătoare:



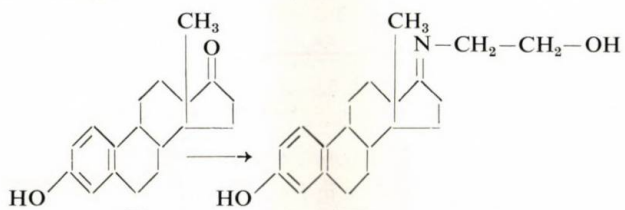
(I) (II)



(III) (IV)

L. W. Daasch şi E. Hanninen [1] studiind spectrele de absorbţie în infraroşu dovedesc existenţa unei legături duble >C=N– şi a unei grupe –OH asociate, deci în cazul de mai sus reacţia se opreşte la baza Schiff (III).

H. Hebo [2] consideră că estrona (V) prin tratare cu β-etanolamină formează o spiro-oxazolidină. K. Irmscher [3] demonstrează că produsul de reacţie este însă o bază Schiff (VI):

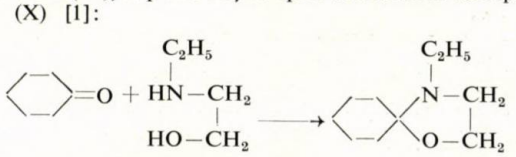


(V) (VI)

E. D. Bergmann şi colaboratorii [4] constată că cetonele alifatice formează oxazolidine în amestec cu bazele Schiff. Probabil că în acest caz există un echilibru între cele două forme, din care oxazolidina este dificil de separat în stare pură.

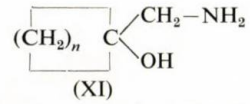
K. Irmscher [3], studiind comportarea grupelor carbonil din diverse poziţii ale steroizilor, constată că cetonele steroidice care conţin grupe carbonil neconjugate formează spiro-oxazolidine. Astfel, 17α-metil-3α, 5α-cicloandrostanol-(17β)-ona-(6) (VII) formează cu β-etanolamina un produs spiranic (VIII) care nu prezintă nici o bandă în spectrul IR în regiunea 1600–1750 cm^{-1}, iar pe lîngă frecvenţa grupei –OH apare şi o frecvenţă caracteristică grupei >NH.

Dacă reacţia dintre ciclohexanonă şi β-etanolamină duce numai la baza Schiff, înlocuindu-se β-etanolamina cu *N*-etil-β-etanolamină (IX), se poate obţine spiro-oxazolidina corespunzătoare (X) [1]:



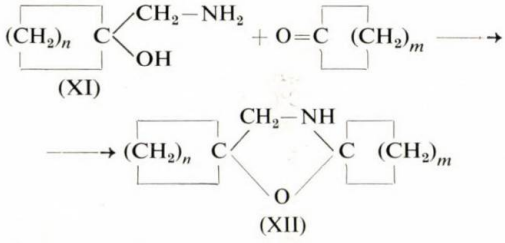
(I) (IX) (X)

Prezenta interes utilizarea unei hidroxiamine de forma generală (XI):



(XI)

care prin condensarea cu cetonele ciclice să ducă la oxazolidine dispiranice (XII):

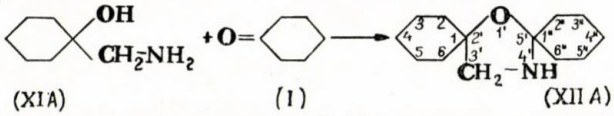


(XII)

În acest caz, datorită cercetărilor anterioare ale lui L. W. Daasch [1], H. Hebo [2] şi K. Irmscher [3] asupra benzilor de absorbţie în infraroşu, se poate distinge cu precizie formarea de baze Schiff sau de spiro-oxazolidine.

Aminoalcoolii terţiari ciclici (XI) sînt substanţe accesibile deoarece se pot obţine prin hidrogenarea cianhidrinelor cetonelor ciclice * sau prin hidrogenarea alcoolilor terţiari rezultaţi prin condensarea cetonelor ciclice cu nitroalcanii **.

În lucrarea de faţă s-a căutat a se obţine dispiro-oxazolidina (XII A), în care $n=m=5$, adică s-a condensat produsul de reducere al ciclohexanon-cianhidrinei (XIII A) cu ciclohexanona:

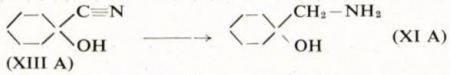


(XIA) (I) (XII A)

Reducerea ciclohexanon-cianhidrinei (XIII A) s-a realizat cu $LiAlH_4$ în soluţie eterică, obţinîndu-se direct hidroxiamina (XI A) cu un randament de 77% ***. Compusul (XI A) este o substanţă lichidă, incoloră, cu p. f=73°C/0,5mm; n_D^{20} – 1,4940,

* Lucrare efectuată în timpul specializării tov. M. Stoica de la Institutul politehnic din Galaţi la Catedra de chimie organică a Universităţii-Bucureşti.

* Hidrogenarea cianhidrinelor cetonelor ciclice (XIII) se realizează în prezenţa catalizatorilor de platină [5,6,7], randamentele fiind între 30 şi 60%:

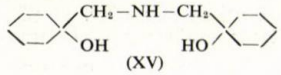


(XIII A) (XI A)

** H. J. Dauben şi colaboratorii [8] obţin compusul (XI A) prin hidrogenarea 1-(nitrometil)-ciclohexanolului (XIV A) cu hidrogen în prezenţă de Ni-Raney în soluţie de acid acetic, cînd se obţine acetatul aminei (XI A) cu un randament de 90%:

(XIV A) (XI A)

*** Concomitent se formează ciclohexanol şi amina secundară (XV), care micşorează randamentul:



(XV)

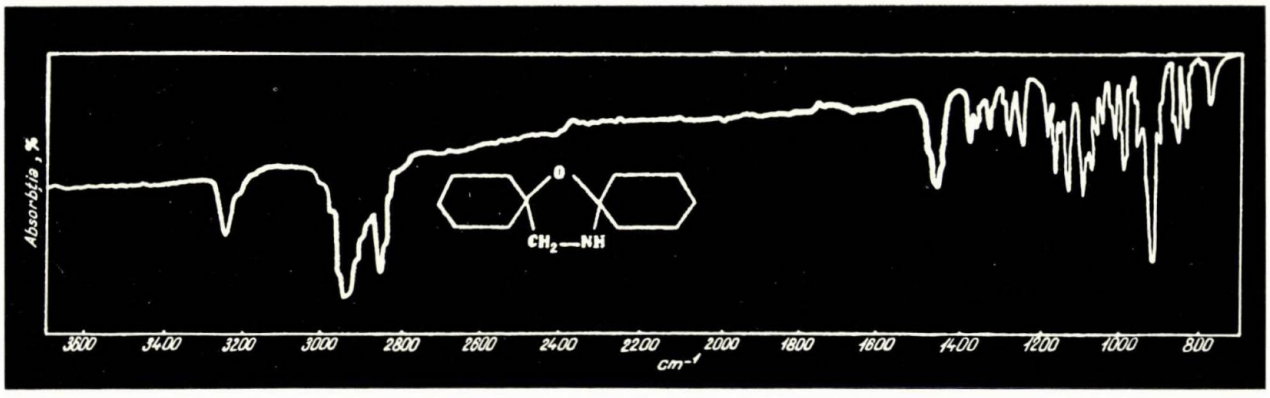


Fig. 1.

care formează un picrat galben cu p. t. = 168°C, conform datelor din literatura de specialitate [8].

Prin condensarea 1-(hidroxiciclohexil)-metilaminei (XI A) cu ciclohexanona în raport stoechiometric, la temperatura de 70°C, se elimină cantitativ un mol de apă, iar după dizolvarea în acid clorhidric ~ 3% şi înlăturarea ciclohexanonei (eventual în exces) prin extracţie cu eter etilic se separă, după alcalinizare cu NaOH, un ulei care cristalizează la rece imediat.

Substanţa (XII A) se obţine sub formă de cristale fine aciculare cu p. t = 51 — 52°C, iar după recristalizare din apă-metanol p.t. = 52°C. Compusul (XII A) formează cantitativ un picrat galben cu p.t. = 121 — 122°C (care dă depresiune puternică cu acidul picric).

În spectrul infraroşu (fig. 1) nu se află nici o bandă caracteristică în regiunea 1 550 — 1 750 cm^{-1}, dar la 3 280 cm^{-1} apare distinct o bandă de absorbţie specifică grupei >NH secundare, deci compusul obţinut nu are structură de bază Schiff. Nu este exclus însă să se fi format iniţial baza Schiff, care ulterior în mediu acid se ciclizează.

Partea experimentală

1. *Prepararea ciclohexanon-cianhidrinei* (XIII A)

Într-un vas de 2 l se introduc 650 ml soluţie 40% $NaHSO_3$ peste care se adaugă în porţiuni mici şi agitînd continuu 250 g ciclohexanonă. Reacţia este exotermă. După adăugarea întregii cantităţi de ciclohexanonă se continuă agitarea încă 30 min. Se obţine combinaţia bisulfitică a ciclohexanonei de culoare albă, care se filtrează la trompă şi se spală cu eter etilic. Separat, într-un vas de 2 l, se prepară o soluţie de 150 g NaCN în 500 ml apă în care se adaugă în porţiuni mici şi sub agitare combinaţia bisulfitică a ciclohexanonei. Se obţine un ulei care după spălare cu apă se extrage cu benzen. După evaporarea benzenului la trompă se obţine ciclohexanon-cianhidrina (XIII A) cristalizată de culoare albă, cu p.t. = 27°C, conform datelor din literatura de specialitate, nemaifiind nevoie de purificare prin distilare [6]. Se obţin 205 g, randament 67%.

2. *Reducerea cu* $LiAlH_4$ *a ciclohexanon-cianhidrinei*

Într-un balon de un litru cu două gîturi, prevăzut cu pîlnie de picurare şi refrigerent ascendent eficient (care are la partea superioară un tub de clorură de calciu), se introduc 400 ml eter etilic anhidru peste care se adaugă 8 g $LiAlH_4$. În pîlnia de picurare se introduc 20 g ciclohexanon-cianhidrină în 200 ml eter anhidru şi se picură încet în balon. Reacţia este exotermă. După adăugarea întregii cantităţi de substanţă se încălzeşte balonul timp de 6 ore, apoi se lasă în repaus 12 ore. Se adaugă în picături 15 ml alcool metilic apoi 10 ml apă, pînă ce întreaga masă devine albă. Se separă soluţia eterică, iar masa solidă se extrage de două ori cu eter etilic. După distilarea eterului reziduul este distilat la presiune redusă. Capul de distilare conţine ciclohexanol, iar 1-(hidroxiciclohexil)-metilamina (XI A) incoloră se distilă la 0,5 mm. Se obţin 16 g, randament 77%, p.f. = 73°C/0,5 mm; n_D^{20} — 1,4940.

Analiză $C_7H_{11}ON$ (XI A): găsit, N% 10,35;
calculat, N% 10,85.

3. *Obţinerea picratului hidroxiaminei* (XI A)

Se dizolvă 1 g acid picric în 3 ml alcool metilic peste care se adaugă 0,5 g 1-(hidroxiciclohexil)-metilamină. Se încălzeşte la fierbere, după care, prin răcire, cristalizează picratul sub formă de cristale galbene cu p.t. = 168°C.

4. *Condensarea hidroxiaminei* (XI A) *cu ciclohexanona*

Se amestecă 3 g 1-(hidroxiciclohexil)-metilamină (XI A) cu 2,3 g ciclohexanonă. Soluţia se tulbură brusc după încălzirea la 70°C apărînd picături de apă, iar temperatura creşte de la sine pînă la 90°C. Amestecul de reacţie se dizolvă în HCl diluat ~ 3% şi se extrage cu eter substanţa insolubilă în apă. Soluţia apoasă se alcalinizează cu NaOH, cînd se formează un strat uleios, care la rece cristalizează. Se obţin 2,4 g (randament 49%) di-(ciclohexan-spiro)-2′,5′-oxazolidină (XII A), cristale fine aciculare de culoare albă cu p. t. = 51 — 52°C. După recristalizare din metanol-apă p.t. = 52°C.

Analiză $C_{13}H_{23}ON$ (XII A): găsit, N% 6,82;
calculat, N% 6,69.

5. *Obţinerea picratului spiro-oxazolidinei* (XII A)

Se dizolvă 1 g acid picric în 3 ml alcool metilic peste care se adaugă 0,5 g di-(ciclohexan-spiro)-2′,5′-oxazolidină. După încălzire la ~ 60°C se răceşte la 0°C, cînd precipită cristale galbene cu p. t. = 121 — 122°C, care dau depresiune puternică cu acidul picric.

Analiză $C_{19}H_{26}O_8N_4$: găsit, N% 12,80;
calculat, N% 12,78.

Concluzii

În lucrarea de faţă s-a sintetizat pentru prima dată di-(ciclohexan-spiro) -2′,5′-oxazolidina (XII A) ca reprezentant al dispiranilor oxazolidinici.

Di-(ciclohexan-spiro)-2′,5′-oxazolidina (XII A) a fost caracterizată prin analiză elementară, picrat şi spectrul de absorbţie în infraroşu.

De asemenea s-a aplicat reducerea cu $LiAlH_4$ a cianhidrinelor cetonelor ciclice, obţinîndu-se cu randament bun 1-(hidroxiciclohexil)-metilamina.

Bibliografie

1. Daasch, L. W. şi Hanninen, E. În: J. Am. Chem. Soc. **72**, 1950, p. 3673. Daasch, L. W. În: J. Am. Chem. Soc. **73**, 1951, p. 4523.
2. Hebo. H. În: Amer. Pat. 2557655, 1951; C. A. **46**, 1952, 3094 *h*.
3. Irmscher, K. În: Chem. Ber. **95**, 1962, p. 908.
4. Bergmann, E. D., Gil-Av., E, şi Pinchas, S. În: J. Am. Chem. Soc. **75**, 1953, p. 358.
5. Tchoubar, B. În: Compt, rend. **205**, 1937, p. 54.
6. Tchoubar B. În: Bull. Soc. Chim. France **1949**, p. 160; C. A. **44**, 1950, 4431 *a*.
7. Goldberg, M. W. şi Kirchensteiner, H. În: Helv. Chim. Acta **26** 1943, p. 288.
8. Dauben, H. J. Jr., Ringold, H. J., Wade, R. H. şi Anderson, A. G. Jr. În: J. Am. Chem. Soc. **73**, 1951, p. 2359.

Viorica Voinescu şi A. Balogh

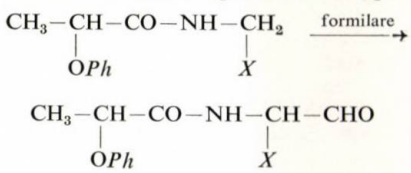
Despre acidul α-fenoxipropionilaminoacetic şi derivaţii săi funcţionali

Dintre penicilinele semisintetice, α-fenoxietilpenicilina (Broxilul) s-a introdus în ultimul timp în practica terapeutică, datorită acidorezistenţei sale [1].

Un produs de degradare a fenoxietilpenicilinei poate fi acidul α-fenoxipropionilaminoacetic, prin analogie cu produşii de degradare a penicilinelor naturale.

În acelaşi timp, acest produs — sub o formă funcţională corespunzătoare — poate servi ca intermediar într-o eventuală sinteză totală a fenoxietilpenicilinei.

Astfel, esterii, respectiv nitrilul lor, duc prin formilare la derivatul α-fenoxietilpenaldic corespunzător:



în care:

$$X = -COOC_2H_5;\ -COOCH_3;\ -CN$$

În acest scop au fost sintetizaţi: acidul α-fenoxipropionilaminoacetic, esterii metilic şi etilic şi nitrilul, acesta din urmă caracterizat şi prin iminoesterii metilic şi etilic, substanţe nedescrise în literatura de specialitate.

Prin analogie cu metoda aplicată de I. G. Perron şi colaboratorii în sinteza Broxilului [1], prin condensarea glicinei în soluţie de bicarbonat de sodiu cu clorura acidului α-fenoxipropionic [2] în soluţie acetonică, s-a obţinut cu un randament de 77—78% acidul α-fenoxipropionilaminoacetic (I) cu p.t. = 105°C.

Acelaşi acid s-a preparat şi prin hidroliza esterului metilic (V) cu hidroxid de sodiu în soluţie metanolică, cu randament mai ridicat (81%). După recristalizare din benzen-eter de petrol p.t. a fost 106,5°C. Punctul de topire al amestecului produşilor obţinuţi prin cele două metode nu a prezentat nici o depresiune.

Nitrilul (II) s-a sintetizat cu un randament de 90% din clorura acidului α-fenoxipropionic şi clorhidratul aminoacetonitrilului [3] prin refluxare în benzen anhidru; după recristalizare din benzen-eter de petrol p. t. a fost 84°C.

De menţionat este faptul că sinteza nitrilului după metoda clasică de condensare a clorurilor acide cu aminonitrili în piridină [4] a decurs cu randamente sub 55%.

Acelaşi rezultat slab nesatisfăcător s-a obţinut şi la condensarea aminoacetonitrilului cu acidul α-fenoxipropionic şi diclormetil-metileter, după Riechе-Gross [5].

α-fenoxipropionilaminoacetonitrilul (II) a fost transformat în iminoesterul metilic (III), respectiv etilic (IV), după L. Freudenberg [6]. Randamentele realizate au fost de 93%, respectiv 88,8%. Prin hidroliza iminoesterilor s-au obţinut esterii corespunzători cu un randament de 60%.

Esterul metilic şi etilic au fost preparaţi şi prin sinteză directă.

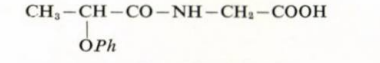
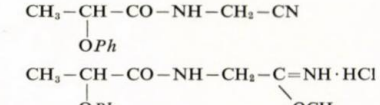
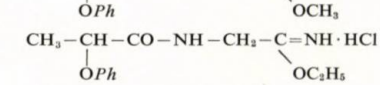
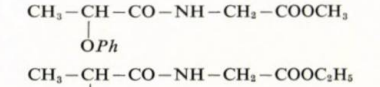
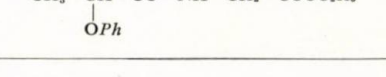
Astfel, esterul metilic (V) s-a obţinut cu un randament de 84% din clorura acidului α-fenoxipropionic şi clorhidratul glicinatului de metil în benzen [3]. După recristalizare din alcool apos p. t. a fost 92°C.

Esterul etilic (VI) s-a preparat prin condensarea clorurii acidului α-fenoxipropionic cu clorhidratul glicinatului de etil în benzen, în prezenţa trietilaminei; p.t.= 74°C.

De remarcat este faptul că ultima metodă dă randamente mult mai reduse (20%) decît cea anterioară.

Esterii obţinuţi prin sinteză directă în felul arătat au fost identici cu cei obţinuţi prin hidroliza iminoeterilor (tabela 1).

Tabela 1

Substanţele	Formula de structură	Randamentul, %	Analiza		
			formula generală (G.M.)	calculat, %	găsit, %
(I)		77—81	$C_{11}H_{13}O_4N$ (223,21)	N 6,27 C 59,19 H 5,82	6,32; 6,15 59,46 6,28
(II)		90	$C_{11}H_{12}O_2N_2$ (204,22)	N 13,72	13,70 (Kjeldahl)
(III)		93	$C_{12}H_{17}O_3N_2Cl$ (272,72)	N 10,27 Cl 13,00	10,75 12,70
(IV)		88,8	$C_{13}H_{19}N_2O_3Cl$ (286,75)	N 9,79 Cl 12,37	10,80 12,40
(V)		60—84	$C_{12}H_{15}O_4N$ (237,24)	N 5,90	5,92
(VI)		20—60	$C_{13}H_{17}O_4N$ (251,27)	N 5,57	5,96

Partea experimentală

I. Acidul α-fenoxipropionilaminoacetic

a) La soluţia formată prin dizolvarea a 10 g bicarbonat de sodiu în 120 ml apă se adaugă 2,25 g (0,03 *M*) glicină. Sub răcire şi agitare se picură 6,26 g (0,031 *M*) clorură de acid α-fenoxipropionic în 10 ml acetonă. Se continuă agitarea 1 1/2 ore la 15—18°C. Soluţia se spală prin agitare de două ori cu cîte 20 ml metilizobutilcetonă. Se acidulează cu acid clorhidric la *p*H=2, cînd apare un ulei. Se extrage cu 40 ml acetat de etil, se usucă pe sulfat de sodiu anhidru şi se distilă în vid. Reziduul se reia cu apă şi se filtrează. Se obţin 5,2 g (77,7%) produs cu p.t. =105°C.

b) 2,37 g (0,01 *M*) din (V) se refluxează cu 0,4 g (0,01 *M*) hidroxid de sodiu în 30 ml metanol, timp de 4 ore. După distilarea metanolului în vid, reziduul se dizolvă în apă şi se filtrează cu cărbune. Filtratul se acidulează cu acid clorhidric la *p*H=2, se filtrează precipitatul depus şi se spală pe filtru cu apă.

Se obţine 1,8 g (81%) produs; p.t. = 106, 5°C după recristalizare din eter de petrol.

II. α-fenoxipropionilaminoacetonitril

36,8 g (0,2 *M*) de clorură a acidului α-fenoxipropionic şi 22 g (0,22 *M*) clorhidrat de aminoacetonitril se refluxează în 300 ml benzen anhidru pînă la încetarea degajării de HCl. După distilarea benzenului, produsul de reacţie se toarnă peste soluţia apoasă de bicarbonat de sodiu, se filtrează şi se spală cu apă pe filtru. Se usucă.

Se obţin 36,8 g (90%) produs brut; p. t. după purificare din benzen-eter de petrol a fost 84°C.

III. Iminoesterul metilic al clorhidratului de α-fenoxipropionil aminoacetonitril

2 g (0,01 *M*) din (II) se dizolvă în 10 ml cloroform anhidru. Se adaugă 0,5 ml metanol absolut şi se barbotează sub răcire (sub 10°C) timp de 15 min acid clorhidric uscat. Se adaugă un volum egal de eter anhidru şi se lasă 15 min la răcitor. Se filtrează precipitatul spălîndu-l pe filtru cu eter anhidru. Se usucă în exicator de vid pe acid sulfuric. Se obţin 2,4 g (93%) produs brut.

IV. *Iminoesterul etilic al clorhidratului de α-fenoxipropionilaminoacetonitril*

10,2 g (0,05 *M*) din (II) se dizolvă în 30 ml cloroform anhidru. Se adaugă 2,3 g (0,05 *M*) etanol absolut şi se barbotează sub răcire (sub 10°C) acid clorhidric uscat timp de 15 min. Clorhidratul iminoesterului precipitat se filtrează repede (hidroscopic) spălîndu-l pe filtru cu eter anhidru. Se usucă în exicator de vid pe acid sulfuric. Se obţin 12,7 g (88,8%) produs brut cu p.t.=128°C.

V. α-fenoxipropionilaminoacetat de metil

a) 31 g (0,17 *M*) clorură a acidului α-fenoxipropionic se refluxează cu 25 g (0,02 *M*) clorhidrat de glicinat de metil în 160 ml benzen anhidru timp de 20 de ore. După distilarea benzenului în vid, reziduul cristalizat prin şedere se reia cu soluţie de bicarbonat de sodiu, se filtrează, se spală pe filtru cu apă şi se usucă.

Se obţin 33 g (84,2%) produs cu p. t.=99°C după recristalizare din alcool apos.

b) 1 g din (III) se dizolvă în 5 ml apă. Din soluţia la început clară se separă esterul în urma hidrolizei spontane. Se lasă 30 min. Se adaugă 2 ml etanol şi se recristalizează.

Se obţin 0,60 g (60%) produs cu p. t.=92—94°C. Punctul de topire al amestecului produşilor obţinuţi prin ambele metode nu a prezentat nici o depresiune.

VI. α-fenoxipropionilaminoacetat de etil

a) La 3,6 g (0,02 *M*) clorură a acidului α-fenoxipropionic şi 2,8 g (0,02 *M*) clorhidrat de glicinat de etil în 20 ml benzen anhidru, se picură sub răcire 2,4 ml trietilamină. După repaus de 24 ore se filtrează clorura de trietilamoniu depusă. Filtratul se concentrează în vid, reziduul se reia cu soluţia de bicarbonat de sodiu, se filtrează şi se spală pe filtru cu apă. Se recristalizează din alcool-apă obţinînd 0,98 g (20%) produs cu p.t.=74°C.

b) 5 g din (IV) se fierb timp de 10 min cu 50 ml alcool apos (1 : 1). Se filtrează cald cu cărbune. După răcire se filtrează produsul cristalizat şi se usucă.

Se obţin 2,6 g (60,4%) ester cu p.t.=80—81°C. Punctul de topire al amestecului produşilor obţinuţi prin ambele metode nu a prezentat nici o depresiune.

Bibliografie

1. Perron, I. G. şi colab. În: J. Am. Chem. Soc. **82**, 1960, p. 3 935.
2. Holl, M. şi Schofield, H. În: Chem, Zentr. 1956, p. 13 391.
3. Balogh, A., Vargha, E. şi Balazs, I. În: Studii şi cercetări biochimice, **1**, 1958, p. 97.
4. Rieche, A. şi Gross, H. În: Chem. Ber. **92**, 1959, p. 83.
5. *** Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1958, **11/2**, p. 11.
6. Freudenberg, L. În: Chem. Ber. **65**, 1932, p. 1 183.

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, filiala Cluj.

Obs. p. t. nu sînt corectate.

Un aspect de la Combinatul chimic-Tîrnăveni.

R. Z. Tudose

STUDIUL INTENSIFICĂRII TRANSFERULUI DE MASĂ ÎN SISTEMUL LICHID-GAZ CU AJUTORUL PULSAȚIILOR *

Viteza proceselor este determinată de viteza de reacție, de viteza de transfer de masă, transfer de căldură etc., determinant fiind întotdeauna procesul care se desfășoară cu viteza cea mai mică. Atunci cînd procesul de transfer de masă este determinant, se acționează în una sau în ambele faze între care se face transferul, cu scopul intensificării procesului în ansamblu. Una dintre direcțiile actuale de cercetare este axată pe studiul unor noi metode și aparate necesare pentru intensificarea procesului de transfer de masă. Așa, de exemplu, într-o anumită etapă de dezvoltare a industriei a apărut necesitatea unor aparate cu eficacitate mare pentru separarea prin extracție lichid-lichid a unor produse din industria energiei atomice. Acest lucru a fost rezolvat cu ajutorul coloanelor de extracție pulsate.

Rezultatele remarcabile obținute prin utilizarea pulsațiilor în procesul de extracție lichid-lichid au sugerat ideea extinderii acestei metode și la alte procese. Astfel, cu ajutorul pulsațiilor create într-o fază, sau prin vibrarea aparatului, s-au obținut intensificări importante ale proceselor de transfer de căldură, de sublimare, dizolvare, vopsire, uscare, îmbunătățire a condițiilor de fluidizare etc.

Kalașnikov și Cernikin [1, 2] au obținut rezultate excepțional de interesante în transferul de căldură. Utilizînd schimbătoare de căldură vibrate, pentru încălzirea unor produse petroliere cu viscozitate mare, au obținut creșteri ale coeficientului total de transmitere a căldurii de pînă la 24 de ori.

Unul dintre procesele la care a fost extinsă cel mai recent metoda de intensificare prin pulsare este procesul de transfer de masă în sistemul lichid-gaz. Bretsznajder și Pasiuk [3] și Harbaum și Houghton [4] au făcut studii experimentale de absorbție a bioxidului de carbon prin barbotare într-o coloană de apă pulsată. Ei au obținut intensificări ale procesului de 70%.

Harbaum și Houghton [5] au făcut un studiu detaliat al procesului de absorbție prin pulsarea fazei lichide. Ei au lucrat cu frecvențe cuprinse între 20 și 2 000 Hz și amplitudini de la 0 la 1 mm. În acest interval de frecvențe au obținut 3 pînă la 5 maxime de intensificare a procesului, maxime ce au fost explicate prin apariția unui fenomen de rezonanță. Prin determinarea densității stratului și a diametrului mediu al bulelor din strat funcție de frecvență, s-a găsit că efectul pulsațiilor duce la creșterea numărului de bule în unitatea de volume de lichid fără a afecta apreciabil diametrul lor. Intensificarea procesului este mai pronunțată la înălțimi mici ale coloanei de lichid, deoarece aceeași cantitate de energie se repartizează într-un volum mai mic de lichid. Experimental s-a constatat că, pe măsura creșterii « reținerii » de bule, viteza de ascensiune a acestora descrește. Scăderea vitezei de ascensiune explică de ce bulele devin mai sferice în condiții de vibrare. Fără vibrare, axa mai mare a bulei este normală la direcția de mișcare a bulei, iar la pulsare bulele au axa mai mare pe direcția mișcării. Tot ei au constatat că la frecvențe mari suprafața disponibilă pentru transferul de masă crește, iar la frecvențe mai mici de 40 Hz suprafața se micșorează ca urmare a coalescenței bulelor.

Aplicarea pulsațiilor pentru intensificarea transferului de masă în sistemul lichid-gaz s-a făcut și pe o altă cale, prin pulsarea fazei gazoase [6]. Cercetările au fost făcute cu sistemul aer-amoniac-apă. Absorbția s-a făcut într-un film de apă ce curgea pe un perete cilindric vertical. S-a lucrat cu frecvențe ale pulsațiilor cuprinse între 0 și 20 Hz și amplitudini de 0,05 pînă la 0,15 m. Prin pulsarea fazei gazoase, coeficientul total de absorbție a crescut de 2,8 ori.

Într-un șir de alte lucrări [7—9] s-a studiat influența pulsațiilor asupra procesului de absorbție la diverse regimuri de curgere a fazei lichide și a fazei gazoase. Cu amoniac pur și bioxid de carbon pur s-au determinat coeficienții parțiali de absorbție. La numere Reynolds mici, s-au obținut creșteri ale coeficientului total de absorbție de 3,1 ori. S-a constatat că amplitudinea și frecvența pulsațiilor au un efect pozitiv asupra procesului. Funcție de frecvență, intensificarea prezintă un maxim la 9,3 Hz.

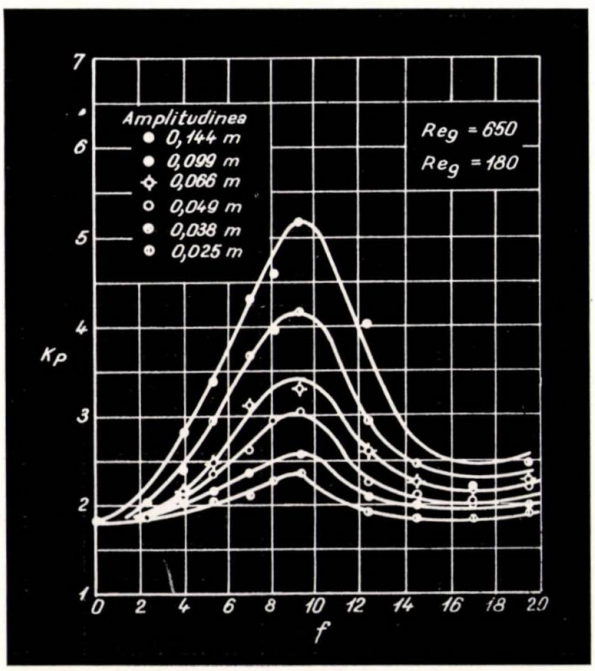


Fig. 1. Variația coeficientului total de absorbție cu recvența pulsațiilor la diverse amplitudini.

* Lucrare comunicată la a XI-a Sesiune de comunicări științifice a Institutului politehnic-Timișoara din 16—17 mai 1964.

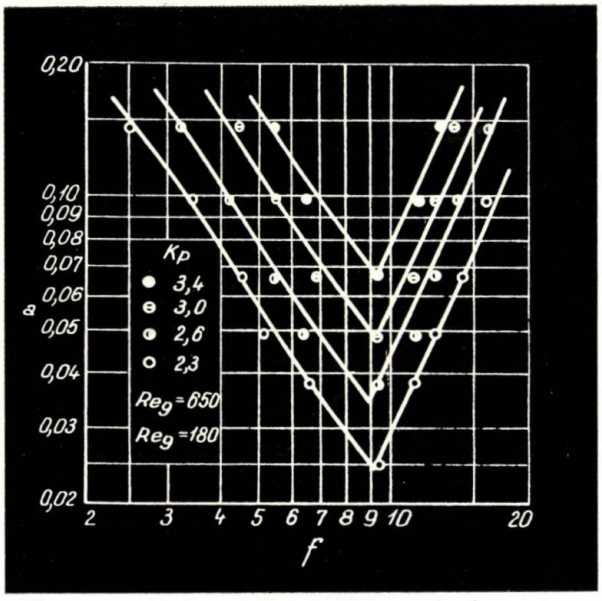


Fig. 2. Dependenţa dintre amplitudinea şi frecvenţa pulsaţiilor pentru diverşi coeficienţi totali de absorbţie.

Această lucrare are drept scop să studieze influenţa geometriei aparatului asupra procesului, influenţa regimului de curgere asupra fazei gazoase şi să discute cîteva aspecte ale unor cercetări anterioare pentru a trage noi concluzii.

Procedeul de experimentare

Experienţele s-au făcut cu sistemul aer-amoniac-apă. Coloana de absorbţie era formată din două tuburi concentrice. Pe peretele tubului interior s-a lăsat să curgă un film de apă, iar printre cele două tuburi s-a trecut în contracurent aerul pulsat, cu un conţinut în amoniac de 4,5 g /m³. Instalaţia a fost descrisă detaliat în două lucrări anterioare [7, 8].

Pentru calculul coeficientului total de absorbţie s-a determinat concentraţia amoniacului în aer la intrare şi la ieşire din coloană. La un număr restrîns de încercări s-a determinat conţinutul în amoniac al apei la ieşire din coloană, cu ajutorul

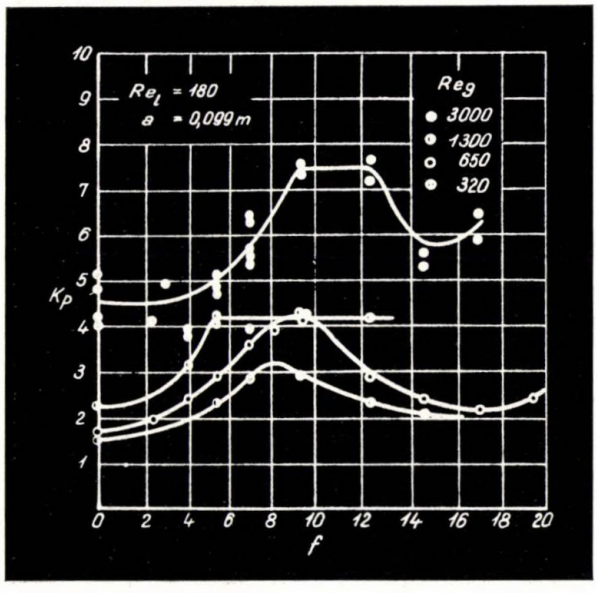


Fig. 3. Variaţia coeficientului total de absorbţie cu frecvenţa pulsaţiilor la diverse regimuri de curgere a fazei gazoase.

căruia s-a întocmit bilanţul amoniacului şi s-au verificat rezultatele obţinute.

Numărul Reynolds al fazei gazoase a fost variat între 300 şi 3 000, iar numărul Reynolds al fazei lichide s-a menţinut constant la 180. S-a lucrat cu pulsaţii de frecvenţe pînă la 20 Hz şi amplitudini de 0,06—0,15 m.

Pentru a avea un termen de comparaţie a gradului de intensificare pentru procesul de absorbţie, s-au făcut experienţe în aceleaşi condiţii, dar cu o curgere nepulsată a fazei gazoase.

Punerea în evidenţă a interacţiunii dintre faza gazoasă pulsată şi faza lichidă s-a făcut prin determinarea coeficientului parţial de absorbţie pentru un gaz foarte greu solubil (CO_2). Prin coloana de absorbţie s-a trecut bioxid de carbon pur cu un mic exces, faţă de cel absorbit, pentru ca în cazul curgerii nepulsate să nu existe interacţiune între cele două faze. S-a determinat conţinutul în bioxid de carbon al apei la intrare şi la ieşire din coloană şi s-a calculat coeficientul parţial de absorbţie al fazei lichide.

Geometria aparatului a fost studiată variind diametrul tubului interior, lungimea coloanei şi lungimea tubului interior. S-a lucrat cu trei diametre ale tubului interior: 7,5, 10,1 şi 13,4 mm şi patru lungimi diferite ale coloanei: 1 150, 1 600, 2 000 şi 2 400 mm şi, respectiv, lungimile tubului interior: 650, 1 045, 1 447 şi 1 850 mm. Numărul Reynolds al fazei gazoase a fost menţinut constant la 650, iar al fazei lichide la 180 şi amplitudinea pulsaţiior 99 mm. Frecvenţa pulsaţiilor s-a variat între 0 şi 20 Hz. În aceste experienţe s-a urmărit în special influenţa geometriei coloanei asupra maximului de intensificare a procesului.

Rezultatele obţinute

Primele cercetări făcute în acest domeniu au căutat să pună în evidenţă influenţa caracteristicilor pulsaţiilor: amplitudinea şi frecvenţa, asupra intensificării procesului de absorbţie [6]. În figura 1 este redată o parte din aceste rezultate obţinute pentru $Re_g = 650$ şi $Re_l = 180$. Coeficientul total de absorbţie creşte cu amplitudinea şi frecvenţa pulsaţiilor. Funcţie de frecvenţă, intensificarea prezintă un maxim la 9,3 Hz, după care urmează o scădere mare.

Dintr-o serie de experienţe [7, 8] legate numai de procesul de curgere pulsatorie cu două faze, s-a constatat că, în anumite condiţii, pe suprafaţa filmului de lichid, la distanţe mari, apar valuri bruşte de amplitudine mare, de pe coama cărora gazul pulsat antrenează picături. Acest fenomen apare cu atît mai uşor cu cît creşte grosimea filmului de lichid. În acelaşi timp s-a constatat că acest fenomen de antrenare apare cel mai uşor la frecvenţa de 9,3 Hz, adică la aceeaşi frecvenţă la care se află maximul de intensificare. De exemplu, dacă la frecvenţa de 9,3 Hz antrenarea începe la o anumită grosime a filmului, atunci la frecvenţe mai mari sau mai mici, pentru ca fenomenul să aibă din nou loc, trebuie mărită grosimea filmului, şi această mărire trebuie făcută cu atît mai mult cu cît ne îndepărtăm de această frecvenţă într-un sens sau în altul. Fenomenul de antrenare şi maximul de intensificare a procesului de absorbţie se pot explica numai prin apariţia unui fenomen de rezonanţă în masa gazului.

L e m l i c h , studiind intensificarea proceselor de transfer de căldură şi de masă prin pulsare şi vibrare [10], a ajuns la concluzia că pentru cele mai multe sisteme frecvenţa critică poate fi în domeniul frecvenţelor subsonice, adică sub 20 Hz.

Amplitudinea şi frecvenţa pulsaţiilor au un efect pozitiv asupra intensificării procesului. Ambele duc la mărirea vitezei în interiorul coloanei de absorbţie. Dacă în interiorul coloanei gazul are viteza v_0, prin pulsarea fazei gazoase cu frecvenţa f şi amplitudinea a, viteza totală la un moment dat va fi:

$$v_t = v_0 + 2af \sin \omega t, \qquad (1)$$

în care ω este viteza unghiulară în radiani/s şi t timpul în s. De aici ar rezulta că atît amplitudinea cît şi frecvenţa contribuie în aceeaşi măsură la intensificarea procesului de transfer de masă. Fenomenul de rezonanţă care apare la o anumită frecvenţă duce la o amestecare puternică în masa gazului, la interacţiunea între cele două faze şi deci la creşterea spontană a coeficientului total de absorbţie. Şi amplitudinea şi frecvenţa

duc la creşteri continue ale intensităţii procesului, însă fenomenul de rezonanţă care apare creează salturi bruşte pe această linie de creştere.

Măsura în care contribuie amplitudinea sau frecvenţa la intensificarea procesului poate să rezulte din corelarea datelor experimentale. Reprezentînd dependenţa între amplitudine şi frecvenţă pentru diverse valori ale coeficientului total de absorbţie (fig. 2), se obţin fascicule de drepte paralele care redau mai bine unele aspecte ale procesului. Aceste drepte, cantitativ, sînt descrise de ecuaţia:

$$K_p = Ba^{0,385} f^m . \qquad (2)$$

Constantele B şi m sînt date în tabela 1 funcţie de frecvenţa critică.

Tabela 1

	B	m
$1 < f \leqslant 9,3$	2,93	0,538
$15 > f \geqslant 9,3$	73,2	−0,902

Amplitudinea pulsaţiilor acţionează pozitiv asupra procesului, acţiunea ei fiind independentă de frecvenţa pulsaţiilor. Frecvenţa pulsaţiilor pînă la 9,3 Hz are o acţiune mai puternică comparativ cu amplitudinea, peste această frecvenţă efectul ei este negativ, ducînd la scăderea coeficientului total de absorbţie. Deci, pentru intensificarea procesului de absorbţie se preferă, în primul rînd, să se mărească frecvenţa pulsaţiilor (pînă la f=9,3 Hz) şi în al doilea rînd amplitudinea.

Mecanismul intensificării procesului de absorbţie poate fi explicat prin faptul că curgerea pulsatorie este o curgere în care filmele hidrodinamice de la interfaţă nu sînt complet dezvoltate (filme subţiri), prin existenţa unui efect inelar al vitezelor [11], prin crearea de turbulenţă în faza gazoasă şi prin interacţiunea între cele două faze [7].

Turbulenţa în faza gazoasă depinde de viteza totală a gazului, de geometria aparatului şi de proprietăţile fizice ale gazului. Cu cît primul termen al ecuaţiei (1) va fi mai mare comparativ cu termenul doi, cu atît contribuţia pulsaţiilor la crearea de turbulenţă în faza gazoasă va fi mai mică. În acest sens prezintă interes să se cerceteze influenţa pulsaţiilor la numere Reynolds ale fazei gazoase mai mari şi mai mici de 2 320. În figura 3 se dau rezultatele obţinute cu patru numere Reynolds. Funcţie de regimul de curgere, maximele de intensificare a procesului au o tendinţă de deplasare spre domeniul frecventelor mai mari. În acelaşi timp, pe măsura creşterii numărului lui Reynolds gradul de intensificare a procesului scade. La Re_g=650, coeficientul total de absorbţie creşte de la 1,7 la 4,1 kmol/m². h. at, adică de 2,4 ori, iar la Re_g=3 000 creşte de la 4,5 la 7,5 kmol/m².h at, adică de numai 1,6 ori. Rezultă că pentru primul caz coeficientul total de absorbţie creşte cu 2,4 unităţi, iar pentru al doilea caz cu 3 unităţi, dar creşterea relativă este din ce în ce mai mică ca urmare a creşterii coeficientului total pentru condiţii de curgere fără pulsare. Pe măsura creşterii numărului Reynolds al fazei gazoase, datele experimentale sînt din ce în ce mai greu reproductibile, ceea ce se poate uşor constata din dispersia punctelor pentru Re_g=3 000.

Într-o lucrare anterioară [8], s-a prezentat un studiu experimental al condiţiilor de intensificare a procesului de absorbţie prin pulsare, pentru un interval larg de numere Reynolds pentru faza lichidă. Pentru întregul domeniu cercetat, intensificarea procesului de absorbţie prezintă un maxim la frecvenţa de 9,3 Hz, maxim ce este independent de numărul lui Reynolds în faza lichidă. Curbele reprezentative ale fenomenului pentru curgerea pulsată au în general acelaşi aspect cu cea obţinută pentru curgerea nepulsată (fig. 4).

În intervalul de numere Re_l cuprins între 300 şi 1 700, la amplitudini mici, coeficientul total de absorbţie este independent de numărul lui Reynolds. La numere $Re_l > 1\,700$, coeficientul creşte puţin cu numărul lui Reynolds. Pe măsura creşterii amplitudinii pulsaţiilor, dependenţa coeficientului total de absorbţie de regimul de curgere a fazei lichide creşte. Curba *ab* (punctată) reprezintă limita peste care începe antrenarea fazei lichide de către faza gazoasă pulsată. Peste această limită

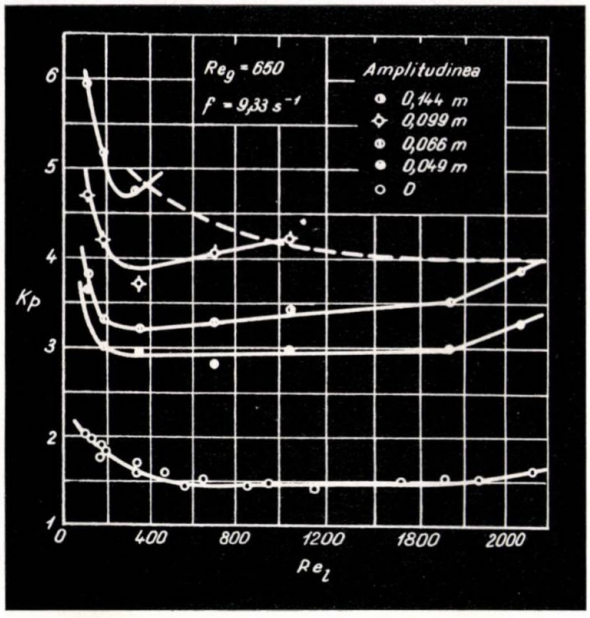


Fig. 4. Variaţia coeficientului total de absorbţie cu regimul de curgere a fazei lichide pentru diverse amplitudini.

faza gazoasă pulsată rupe de pe coama valurilor, care apar spontan pe suprafaţa filmului de lichid, picături care de preferinţă sînt aruncate pe peretele coloanei. De aici se poate trage concluzia importantă că faza gazoasă pulsată poate acţiona asupra fazei lichide pentru a produce intensificări şi în cazul gazelor greu solubile. Această acţiune este cu atît mai puternică

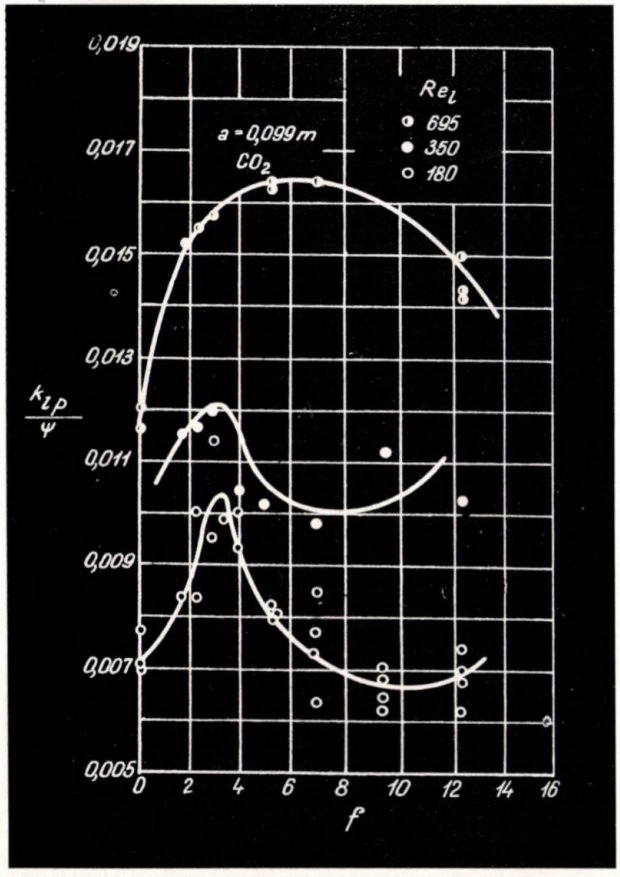
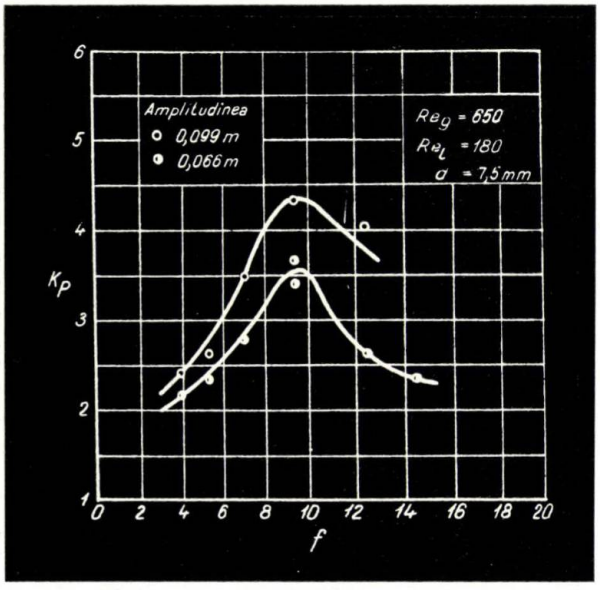
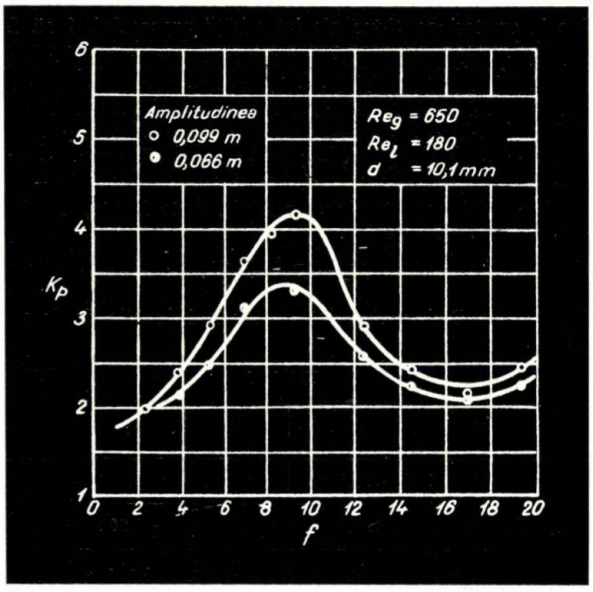


Fig. 5. Variaţia coeficientului parţial de absorbţie al fazei lichide funcţie de frecvenţa pulsaţiilor, la diverse regimuri de curgere a fazei lichide.

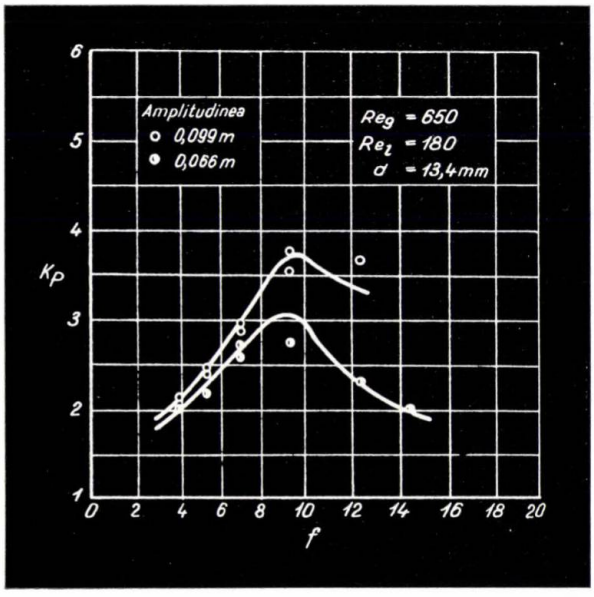


a.



c.

Fig. 6. Variaţia coeficientului total de absorbţie funcţie de frecvenţa pulsaţiilor, la diverse amplitudini şi diametre:
a — 13,4 mm; *b* — 7,5 mm; *c* — 10,1 mm.



b.

cu cît cresc amplitudinea şi frecvenţa pulsaţiilor şi, în special, în domeniul regimului de curgere turbulent.

Acţiunea fazei gazoase asupra fazei lichide s-a pus în evidenţă şi pe o altă cale, prin determinarea coeficientului parţial de absorbţie pentru faza lichidă. În acest scop s-a lucrat cu un gaz foarte greu solubil, pur, pentru care rezistenţa maximă a procesului se află în faza lichidă. Coeficientul parţial de absorbţie pentru faza lichidă creşte cu frecvenţa pulsaţiilor (fig. 5). Pentru numere Re_l mici creşterea prezintă un maxim la frecvenţa de 3,2 Hz, iar la numere Re_l mai mari (Re_l=695) maximul se deplasează către frecvenţe mai mari şi cuprinde un domeniu mai mare de frecvenţe. Pe măsura creşterii numărului lui Reynolds în faza lichidă creşte grosimea filmului, deci şi labilitatea lui sau uşurinţa de a fi antrenat. În acest fel s-ar putea explica aspectul curbei obţinute pentru Re_l=695. Din aceste date se poate ajunge la concluzia că faza gazoasă pulsată acţionează asupra fazei lichide, deci pulsarea fazei gazoase poate constitui un procedeu de intensificare a procesului de absorbţie, în cazul gazelor greu solubile, precum şi în cazul gazelor uşor solubile, cînd rezistenţa principală a procesului se găseşte în faza lichidă sau, respectiv, în faza gazoasă.

În studiile experimentale de absorbţie a amoniacului s-a constatat că pulsarea fazei gazoase duce la intensificarea procesului, intensificare ce prezintă un maxim la 9,3 Hz. Maximul de intensificare este independent de amplitudinea pulsaţiilor şi de numărul lui Reynolds al fazei lichide. El depinde de numărul Reynolds al fazei gazoase. Existenţa maximului de intensificare a fost explicată prin apariţia unui fenomen de rezonanţă în masa gazului şi prin interacţiunea dintre cele două faze. În continuare s-a studiat legătura dintre apariţia fenomenului de rezonanţă, gradul de intensificare a procesului şi geometria aparatului. În acest scop s-a lucrat cu trei tuburi de diametre diferite şi patru coloane de lungimi diferite. Maximul de intensificare a procesului de absorbţie este independent de diametrul tubului interior (fig. 6). Pentru aceleaşi condiţii de lucru, gradul de intensificare a procesului depinde într-o mică măsură de diametrul tubului, şi anume creşte cu scăderea diametrului. Aceasta s-ar putea explica printr-o acţiune mai puternică a fazei gazoase asupra fazei lichide, în cazul diametrelor mici.

În figura 7 s-au reprezentat rezultatele obţinute în aceleaşi condiţii de lucru, dar cu lungimi diferite ale coloanei şi tubului central. Se constată că în toate cazurile se obţine un maxim de intensificare, dar că acest maxim se deplasează spre domeniul frecvenţelor mari pe măsură ce creşte lungimea tubului (fig. 8). Maximul poate fi explicat prin apariţia unui fenomen de rezonanţă. S-ar putea ca coloana de absorbţie să acţioneze ca un rezonator Helmholtz. În acest caz, frecvenţa sunetului fundamental va fi dată de ecuaţia [12]:

$$f = \frac{c}{4L}, \qquad (3)$$

în care cu c s-a notat viteza sunetului, cm/s şi cu L lungimea tubului, cm. Pentru condiţiile în care s-au făcut primele serii de încercări ar rezulta o frecvenţă a sunetului fundamental de ~ 57 Hz, ceea ce este foarte departe de rezultatele obţinute. Pe de altă parte, conform ecuaţiei (3), ar trebui ca frecvenţa critică să scadă invers proporţional cu lungimea tubului, ceea ce iarăşi nu corespunde datelor experimentale.

Se pare că în curgerea pulsatorie este vorba de un fenomen de rezonanţă în care coloana ar avea rolul unui rezonator Helmholtz, de o rezonanţă ce apare în masa gazoasă [10], care acţionează la rîndul ei şi asupra filmului de lichid. Deci,

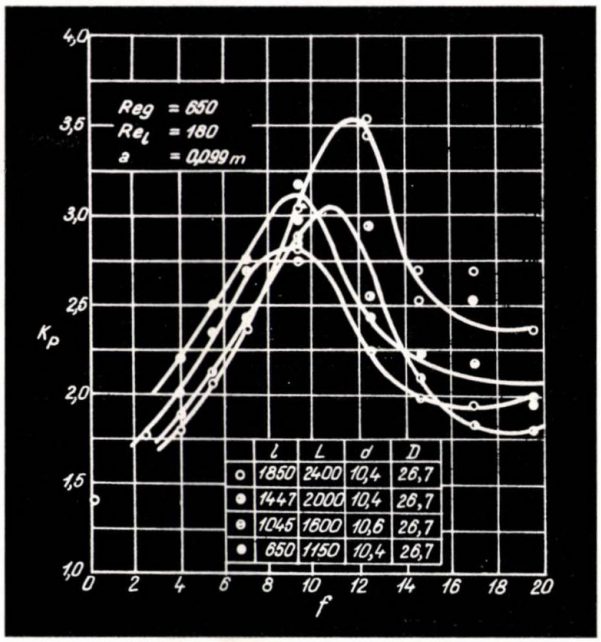


Fig. 7. Variaţia coeficientului total de absorbţie cu frecvenţa pulsaţiilor, la diverse lungimi ale coloanei.

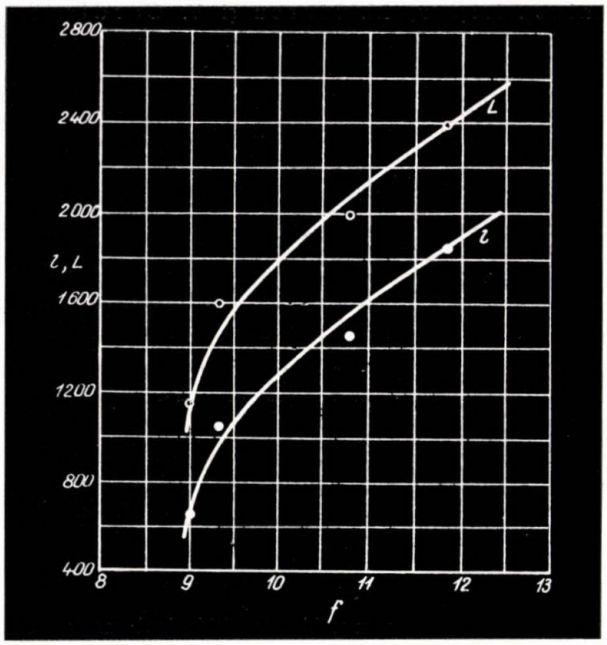


Fig. 8. Variaţia frecvenţei critice cu lungimea coloanei şi a tubului central.

maximul de intensificare a procesului s-ar putea explica printr-un fenomen de rezonanţă şi prin interacţiunea reciprocă dintre cele două faze. Frecvenţa de rezonanţă se deplasează spre domeniul frecvenţelor mici, deoarece oscilaţiile sînt foarte puternic amortizate [12].

Concluzii

1. Pulsarea fazei gazoase constituie o metodă eficace de intensificare a procesului de transfer de masă în sistemul lichid-gaz. S-au obţinut creşteri ale coeficientului total de absorbţie de 3,1 ori.

2. Faza gazoasă pulsată acţionează şi asupra fazei lichide. Metoda poate fi folosită la intensificarea procesului de absorbţie atît a gazelor uşor solubile cît şi a gazelor greu solubile.

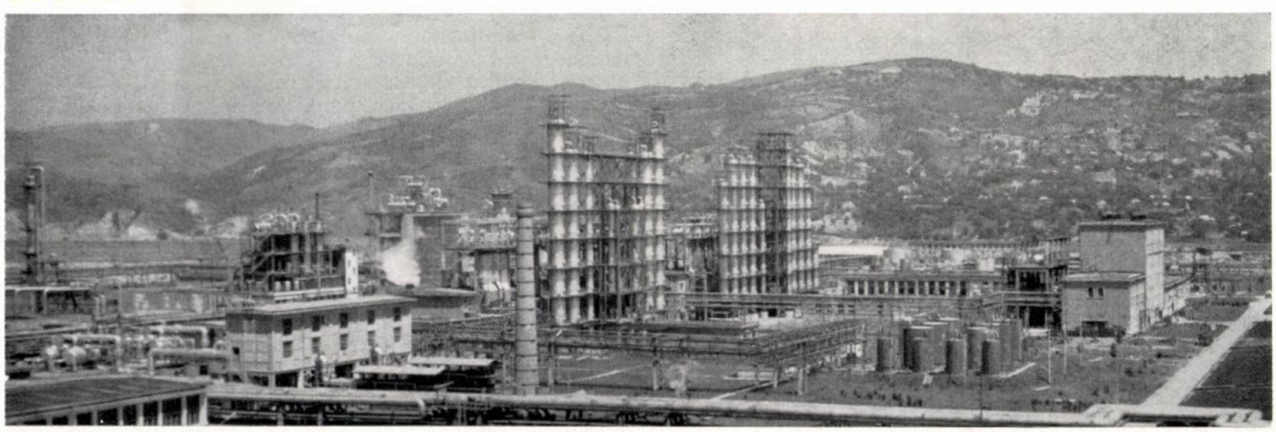
3. Amplitudinea şi frecvenţa pulsaţiilor au o acţiune pozitivă asupra intensificării procesului. Funcţie de frecvenţă, intensificarea prezintă un maxim care poate fi explicat prin apariţia unui fenomen de rezonanţă. Pînă la frecvenţa critică, acţiunea frecvenţei este mai intensă comparativ cu amplitudinea.

4. Maximul de intensificare este independent de amplitudinea pulsaţiilor şi de regimul de curgere a fazei lichide. El depinde de regimul de curgere a fazei gazoase şi de lungimea aparatului. Maximul se deplasează spre domeniul frecvenţelor mai mari, o dată cu creşterea numărului Reynolds al fazei gazoase şi cu creşterea lungimii aparatului.

Bibliografie

1. Kalaşnikov, N. V. şi Cernikin, V. I. În: DAN **119**, 1958, p. 735.
2. Kalaşnikov, N. V. şi Cernikin, V. I. Vibropodogrev viazkih nefteproduktov, Gostoptehizdat, Moskva, 1961.
3. Bretsznajder, S., şi Pasiuk, W. În: Bull. Acad. Pol. Sci., Série Sci. Chim. Géol. Géogr., VII nr. 8, 1959, p. 591.
4. Harbaum, K. L. şi Houghton, G. În: Chem. Eng. Sci., **13**, nr. 2, 1960, p. 90.
5. Harbaum, K. L. şi Houghton, G. În: J. Appl. Chem., 12, nr. 5, 1962, p. 234.
6. Tudose, R. Z. În: Rev. Chim, **13**, nr. 7, 1962, p. 425.
7. Tudose, R. Z. În: Studii şi cercetări ştiinţifice, Chimie, Acad. R.P.R., Filiala Iaşi, **XIII**, nr. 2, 1962, p. 319.
8. Tudose, R. Z. În: Bul. Inst. Polit. Iaşi, Serie nouă, **IX** (XIII), nr. 1–2, 1963, p. 163.
9. Tudose, R. Z. În: Studii şi cercetări ştiinţifice, Chimie, Acad. R.P.R., Filiala Iaşi, **XIV**, nr. 2, 1963 (sub tipar).
10. Lemlich, R. În: Chem. Eng., 15 mai 1961, p. 171.
11. Linke, W. şi Hufschmidt, W. În: Chem. Ing. Techn., **30**, nr. 3, 1958, p. 159.
12. Bădărău, E şi Grumăzescu, M. Bazele acusticii moderne, Ed. Acad. R.P.R., Bucureşti, 1961.

Laboratorul de operaţii şi aparate în tehnologia chimică, Institutul politehnic-Iaşi



Un aspect de la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice-Oneşti.

Raluca Ripan, M. Marcu şi V. Cordiş

CONTRIBUŢII LA DOZAREA AURULUI DIN SOLUŢII CIANICE INDUSTRIALE

În lucrarea de faţă s-au stabilit condiţiile de dozare spectrochimică a aurului din soluţii cianice industriale. Metoda propusă permite determinarea aurului din soluţii sărace în aur, deoarece operaţiile de pregătire a probei (extracţia şi adsorbţia pe cărbune) permit la nevoie o îmbogăţire a aurului în proba de analizat.

În soluţii cianice industriale aurul se găseşte în cantităţi mici, sub 1 g/l. În afară de aur aceste soluţii conţin Ag^{+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, CN^{-} şi alţi ioni, care împiedică determinarea directă a aurului în soluţii. De aceea, în majoritatea cazurilor este necesară o separare prealabilă a aurului şi, de asemenea, trebuie îmbogăţit conţinutul în aur al probelor de analizat. În general, metodele de dozare descrise în literatura de specialitate se bazează pe distrugerea complexului cianic. Noi ne-am propus să încercăm determinarea aurului fără a distruge complexul cianic, prin adsorbţia acestuia pe cărbune activ.

Adsorbţia directă a aurului pe cărbune, deşi este posibilă [1], în cazul dozării spectrale nu este aplicabilă, deoarece, pe lîngă faptul că decurge cu viteză mică, alături de aur se absorb o serie de alte elemente, care la calcinare dau reziduuri voluminoase şi higroscopice, care ar face imposibilă dozarea spectrală. Pentru a înlătura acest neajuns, aurul s-a extras în prealabil cu alcool izoamilic. La folosirea acestui procedeu ne-a condus proprietatea alcoolului izoamilic de a extrage cantitativ aurul din soluţii cianice. Autorii care indică această proprietate [2] au lucrat cu amestecuri artificiale de Au, Ag, Fe, Cu, Zn şi As folosind izotopii radioactivi ai acestora şi au ajuns la concluzia că extracţia aurului este totală şi nu depinde de prezenţa elementelor amintite. Studiind extracţia aurului din soluţii cianice industriale şi folosind ^{198}Au, s-a constatat că şi în acest caz extracţia aurului este totală, nefiind influenţată de prezenţa celorlalţi ioni prezenţi în soluţii.

Tabela 1

Soluţia nr.	Au găsit, g	Media, g
1	$3{,}20 \cdot 10^{-5}$ $3{,}15 \cdot 10^{-5}$ $3{,}27 \cdot 10^{-5}$	$3{,}21 \cdot 10^{-5}$
2	$6{,}20 \cdot 10^{-6}$ $6{,}05 \cdot 10^{-6}$ $6{,}17 \cdot 10^{-6}$	$6{,}14 \cdot 10^{-6}$
3	$5{,}00 \cdot 10^{-6}$ $4{,}90 \cdot 10^{-6}$	$4{,}96 \cdot 10^{-6}$

Partea experimentală

S-au luat probe a cîte 20 ml. După acidulare cu H_2SO_4 0,1 *M* s-a făcut extracţia cu alcool izoamilic (trei extracţii pentru fiecare probă). După separarea fazelor în cea alcoolică se introduce 1 g cărbune activ. Se agită 30 min, se filtrează şi se calcinează la 700°C în creuzet de porţelan. Cenuşa rezultată se dizolvă la cald într-un mililitru de apă regală, apoi se adaugă 40 mg praf de cărbune spectral pur, care conţine 4% NaCl.

Tabela 2

Soluţia nr.	Au adăugat, g	Au găsit, g	Diferenţa găsit – adăugat
1	– $5 \cdot 10^{-6}$	$6{,}20 \cdot 10^{-6}$ $11{,}25 \cdot 10^{-6}$	$6{,}20 \cdot 10^{-6}$ $6{,}25 \cdot 10^{-3}$
2	– $5 \cdot 10^{-6}$	$4{,}95 \cdot 10^{-6}$ $10{,}00 \cdot 10^{-6}$	$4{,}95 \cdot 10^{-6}$ $5{,}05 \cdot 10^{-6}$

După evaporare la sec proba se introduce în craterul a doi electrozi de cărbune şi se arde total la 13 A în arc de curent alternativ. Dimensiunile electrozilor sînt următoarele: electrodul de jos – diametrul exterior 5 mm, diametrul craterului 3,5 mm, adîncimea craterului 3 mm; electrodul de sus – diametrul exterior 3 mm, diametrul craterului 1,5 mm, adîncimea craterului 6 mm.

S-a lucrat la spectrograf UV „Q.24" cu fanta de 0,007 mm lăţime şi 1 mm înălţime, diafragma camerei 1/11, iar diafragma intermediară 2 mm. Ca sursă de excitare s-a folosit un generator de arc de curent alternativ ABR-3, 220 V, 13 A. S-au folosit plăci spectrale Agfa Blau Extra Hart 6 × 24 cm. Etaloanele s-au pregătit în aceleaşi condiţii ca şi probele, folosindu-se însă soluţie cianică cu conţinut cunoscut în aur. Această soluţie s-a obţinut prin cianurarea aurului metalic sub formă de pulbere cu NaCN 0,5 *n*. S-a lucrat în domeniul de concentraţii $5.10^{-7} - 3{,}2.10^{-5}$.

S-a măsurat înnegrirea liniei 2 675,9 Å şi a fondului din imediata ei apropiere. S-a trasat curba de etalonare în coordonate $\Delta S - \lg C$, unde ΔS este diferenţa de înnegrire dintre linia aurului 2 675,9 Å şi a fondului din imediata ei apropiere; C – concentraţia aurului în etaloane. Rezultatele obţinute sînt date în tabela 1.

Pentru verificare s-a folosit metoda adaosurilor; la soluţia cianică industrială s-au adăugat cantităţi cunoscute de aur din soluţia-etalon. Rezultatele sînt date în tabela 2 şi sînt satisfăcătoare, concentraţia găsită în proba cu adaos fiind apropiată

Tabela 3

Proba nr.	Au în minereu, g	Au în reziduul de la cianurație, g	Au în soluția cianică, g
1	$7{,}70 \cdot 10^{-6}$ $7{,}75 \cdot 10^{-6}$	$1{,}68 \cdot 10^{-6}$ $1{,}73 \cdot 10^{-6}$	$6{,}20 \cdot 10^{-6}$ $6{,}08 \cdot 10^{-6}$
2	$7{,}71 \cdot 10^{-6}$ $7{,}66 \cdot 10^{-6}$	2,76 2,60	$5{,}00 \cdot 10^{-6}$ $5{,}15 \cdot 10^{-6}$
3	$4{,}10 \cdot 10^{-6}$ $3{,}98 \cdot 10^{-6}$ $4{,}20 \cdot 10^{-6}$	$1{,}40 \cdot 10^{-6}$ $1{,}45 \cdot 10^{-6}$ $1{,}39 \cdot 10^{-6}$	$2{,}65 \cdot 10^{-6}$ $2{,}60 \cdot 10^{-6}$ $2{,}70 \cdot 10^{-6}$

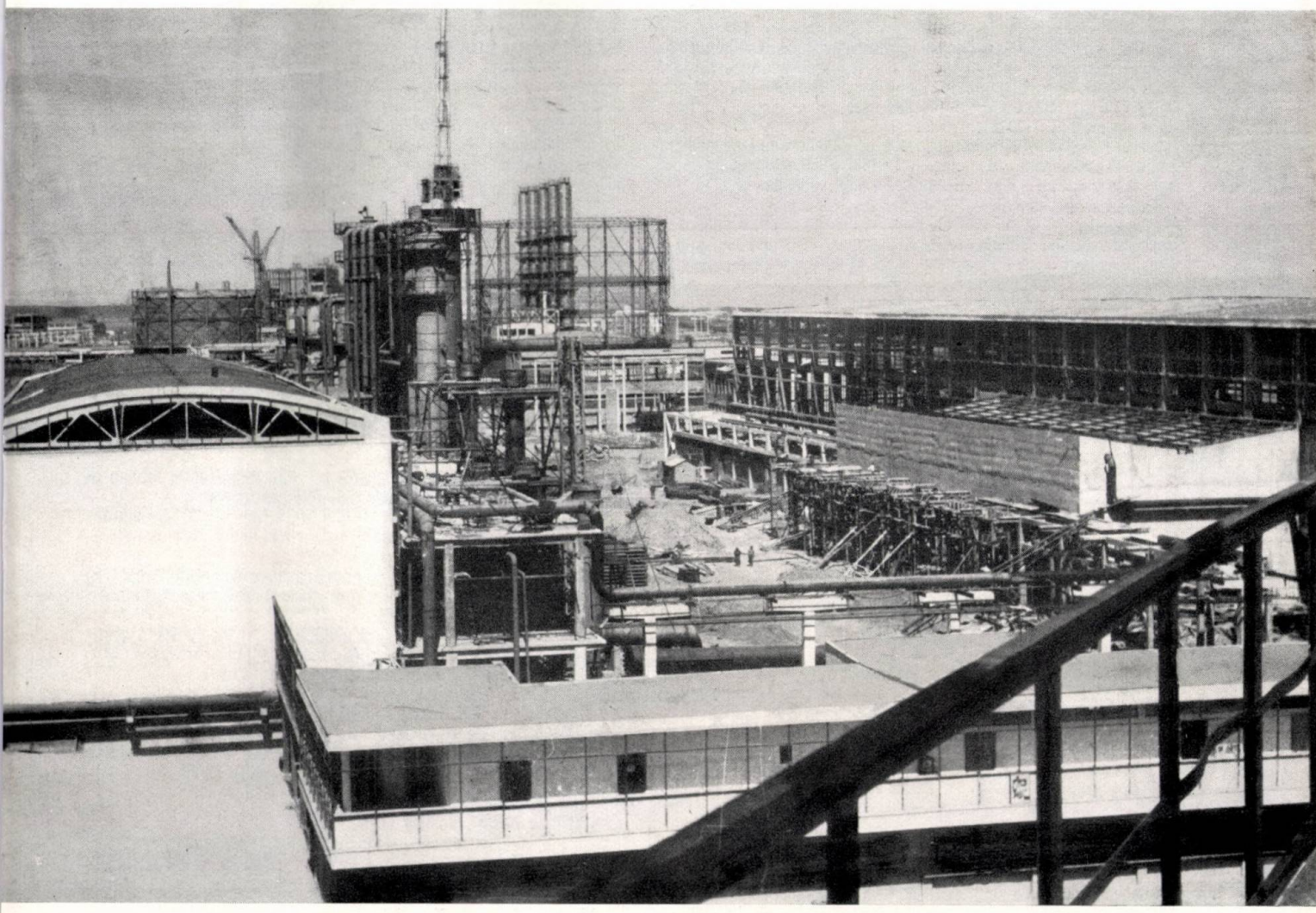
ca valoare de suma teoretică dintre concentrația probei fără adaos și aurul adăugat.

Tot în scopul verificării metodei s-a cianurat minereu și s-au determinat concentrația aurului în minereu și reziduul de la cianurare spectral prin absorbție directă pe cărbune după dezagregare cu apă [3], iar în soluția cianică prin metoda propusă. Rezultatele sînt date în tabela 3. Suma concentrațiilor în soluția cianică și reziduul solid de la cianurare corespunde concentrației găsite în minereul inițial.

Fiecare rezultat din tabelele 1, 2, 3 reprezintă media a trei sau patru probe paralele. Eroarea metodei este de $\pm 10\%$.

Bibliografie

1. Kropacev, G. R. În: Sov. zolatoprom, nr. 8, aug. 1935, p. 46,
2. Zviaghințev, D. E. și Zaharov-Nartisov, O. I. În: J. prikl. him. **33**, 1960, p. 59.
3. Rubinovici, R. S., Epstein, R. J. A. și Soșalskaia, O. N. În: J. anal. him. **18**, 1963, p. 216.



Combinatul chimic Craiova — Vedere de ansamblu a grupului de amoniac și acid azotic.

A. Pop, M. Barbul, C. Beşchea

DETERMINAREA PRIN CROMATOGRAFIE DE REPARTIŢIE GAZ-LICHID A NAFTALINEI ŞI A UNOR METIL-NAFTALINE ÎN PETROLURI ŞI PRODUSE DEZALCHILATE

Analiza amestecurilor de hidrocarburi cu temperaturi de fierbere relativ ridicate prin cromatografie de repartiţie gaz-lichid necesită faze staţionare stabile la temperaturi cît mai mari. În cazul de care ne ocupăm, stabilitatea acestora trebuie să fie sigură pînă la circa 200°C.

Marea majoritate a lucrărilor de specialitate, apărute în literatură, cu privire la analiza amestecurilor de naftalină şi omologi, se ocupă de uleiurile rezultate prin distilarea gudroanelor de cărbuni. În aceste lucrări s-au folosit diferite faze staţionare. Mulţi autori folosesc uleiurile şi unsorile de siliconi: Dupire şi Botquin [6] lucrează cu un astfel de lichid staţionar pînă la temperatura de 250°C. Janak şi Hrivnac [9], [10] folosesc elastomerul E 301 pentru temperaturi pînă la 200°C. De asemenea, Soemantri şi colaboratorii [14, 15] Isao Kawanishi şi colaboratorii [10], precum şi alţii [14] utilizează uleiuri de siliconi în acest scop. Ferrero [7] lucrează pînă la temperatura de 400°C cu o unsoare de siliconi. Alte faze staţionare adesea întrebuinţate la analiza uleiurilor de gudron sînt: poliesterii de tip «Reoplex» [11, 5, 7], unsorile de tip Apiezon [11, 16], precum şi poliglicolii de diferite mase moleculare [13, 10]. 2,4,7-Trinitro-fluoren-9-onă a fost întrebuinţată de asemenea la analiza acestor uleiuri [10, 12]. Baxter şi Keen [3] întrebuinţează pentru analiza hidrocarburilor aromatice superioare din uleiurile de gudron polifenilii (pînă la şase nuclee benzenice) ca fază staţionară la temperaturi de pînă la 445°C. S-a încercat separarea hidrocarburilor naftalinice din uleiurile de gudron şi cu ajutorul coloanelor capilare [8].

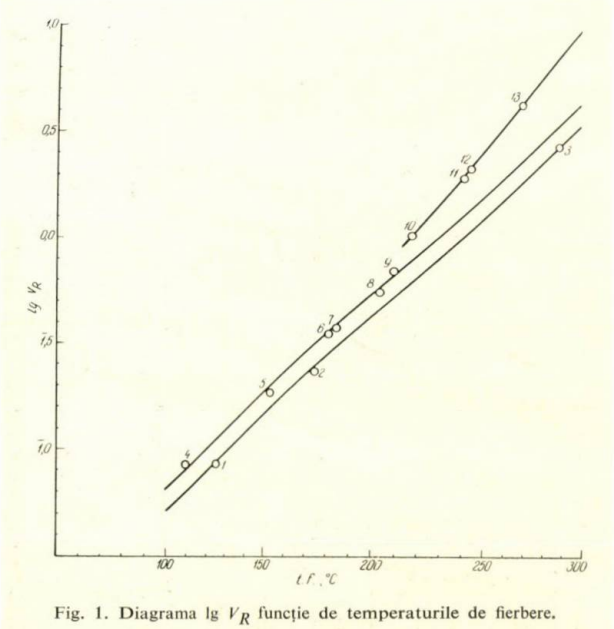


Fig. 1. Diagrama lg V_R funcţie de temperaturile de fierbere.

Coloana I. Temperatura de lucru: 140°C. *1*—*n*-octan; *2*—*n*-decan; *3*—*n*-hexadecan; *4*—toluen; *5*—izopropil-benzen; *6*— *m*-dietil-benzen; *7*—(*o*+*p*)-dietil-benzen; *8*—(*o*+*p*) -diizopropil-benzen; *9*—*p*-diizopropil-benzen; *10* — naftalină; *11* — *2*-metil-naftalină; *12* — *1*-metil-naftalină; *13*—*2,3*-dimetil-naftalină.

În literatura de specialitate există puţine lucrări care tratează separarea naftalinelor din produsele petroliere. Adlard şi Whitham [1] separă preparativ naftalina şi omologii în fracţiunea aromatică extrasă prin adsorbţie din petrol lampant. Alţi autori [16] analizează pe Apiezon L acelaşi produs, în care determină naftalina şi unele alchilnaftaline. Aivazov [2] foloseşte termocromatografia pentru separarea preparativă a diferitelor tipuri de hidrocarburi din petrol.

Autorii prezentei lucrări au urmărit stabilirea conţinutului de naftaline în petroluri (fracţiunea 200—300 °C), în concentratele aromatice obţinute din acestea, cît şi în produsele de dezalchilare catalitică a acestora.

Pentru a evita separarea prealabilă a hidrocarburilor aromatice prin adsorbţie, s-a căutat o fază staţionară care, pe de o parte, să separe selectiv hidrocarburile aromatice de alcani, cicloalcani şi alchene, iar pe de altă parte, să separe hidrocarburile aromatice biciclice de cele monociclice. În acest scop s-au studiat diferite umpluturi de coloane care să îndeplinească condiţiile de separare arătate, cît şi condiţiile de stabilitate la temperaturile de lucru.

Dintre umpluturile încercate, se dau rezultatele obţinute pe trei dintre ele, care sînt cele mai reprezentative.

Coloana I, Celit 545 (0,125—0,2) mm cu 20% greutate ulei greu cu conţinut mare de hidrocarburi aromatice (temperatura de fierbere corectată peste 530°C).

Umplutura după impregnare s-a degazat în vid (1 mm col. Hg) la 200°C, timp de 4 ore. Umplutura astfel preparată este perfect stabilă pînă la 150°C.

Coloana II, Celit 545 (0,125—0,2) mm cu 20% greutate polietilenglicol de masă moleculară 6 000 (Carbowax 6 000).

Umplutura a fost degazată în vid (1 mm col. Hg), la 200°C timp de 4 ore. Umplutura este stabilă la 170°C.

Coloana III, Celit 545 (0,125—0,2) mm cu 25% greutate poliadipat de dietilenglicol.

Umplutura a fost purjată la 200°C timp de 24 ore, cu gaz purtător (argon). Umplutura este stabilă pînă la 140°C.

Condiţii de lucru

Coloana	Temperatura coloanei, °C	Debit gaz purtător, ml/min
I	140	60—120
II	150—170	50— 80
III	140	60

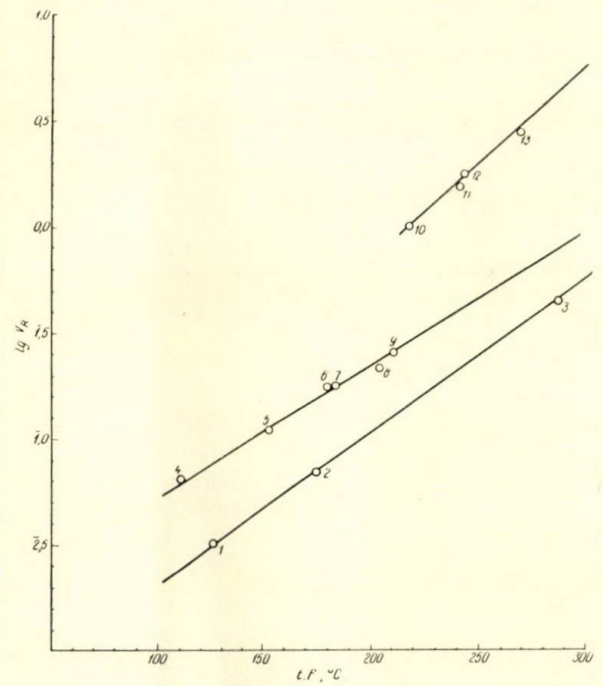


Fig. 2. Diagrama lg V_R funcție de temperaturile de fierbere.
Coloana II. Temperatura de lucru: 150°C. *1*—*n*-octan; *2*—*n*-decan; *3* — *n*-hexadecan; *4*—toluen; *5*—izopropil-benzen; *6*—*m*-dietil-benzen; *7*—(*o*+*p*)-dietil-benzen; *8*—(*o*+*p*)-diizopropil-benzen; *9*—*p*-diizopropil-benzen; *10*—naftalină; *11* — 2-metil-naftalină; *12* — 1-metil-naftalină; *13* — 2,3-dimetil-naftalină.

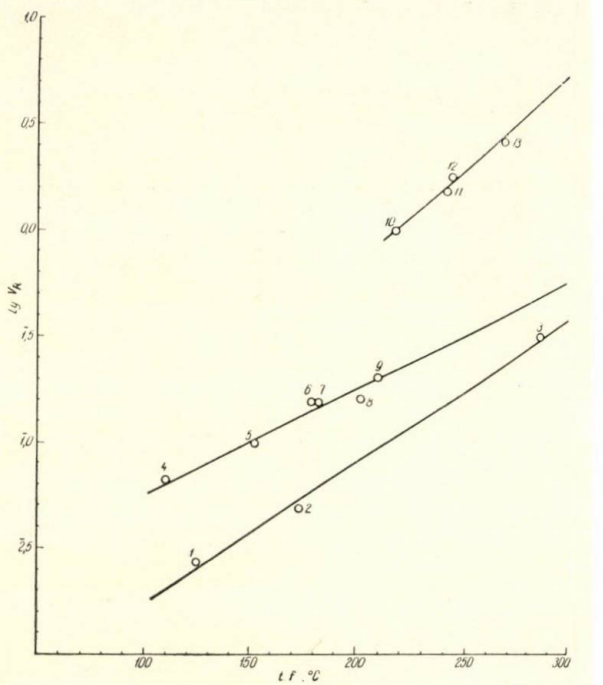


Fig. 3. Diagrama lg V_R funcție de temperaturile de fierbere.
Coloana III. Temperatura de lucru: 140°C. *1*—*n*-octan; *2*—*n*-decan; *3*— *n*-hexadecan; *4*—toluen; *5*—izopropil-benzen; *6*—*m*-dietil-benzen; *7*—(*p*+*o*)-dietil-benzen; *8*—(*o*+*p*)-diizopropil-benzen; *9*—*p*-diizopropil-benzen; *10*—naftalină; *11*—2-metil-naftalină; *12*—1-metil-naftalină; *13* — 2,3-dimetil-naftalină.

Eficacitățile coloanelor

Coloana I

S-a determinat numărul de talere teoretice, $N=16\left(\frac{x}{y}\right)^2$, pentru naftalină, în diferite condiții de lucru.

Temperatura coloanei: 140°C
Debit de gaz purtător: 60 ml/min 100 ml/min 120 ml/min
Numărul de talere teoretice: *n* 1 770 1 450 1 300

Coloana II

Temperatura coloanei: 140°C
Debit de gaz purtător: 50 ml/min 60 ml/min 80 ml/min
Numărul de talere teoretice: *n* 2 000 1 600 1 100
Temperatura coloanei: 170°C
Debit de gaz purtător: 60 ml/min
Numărul de talere teoretice: *n* 1 900

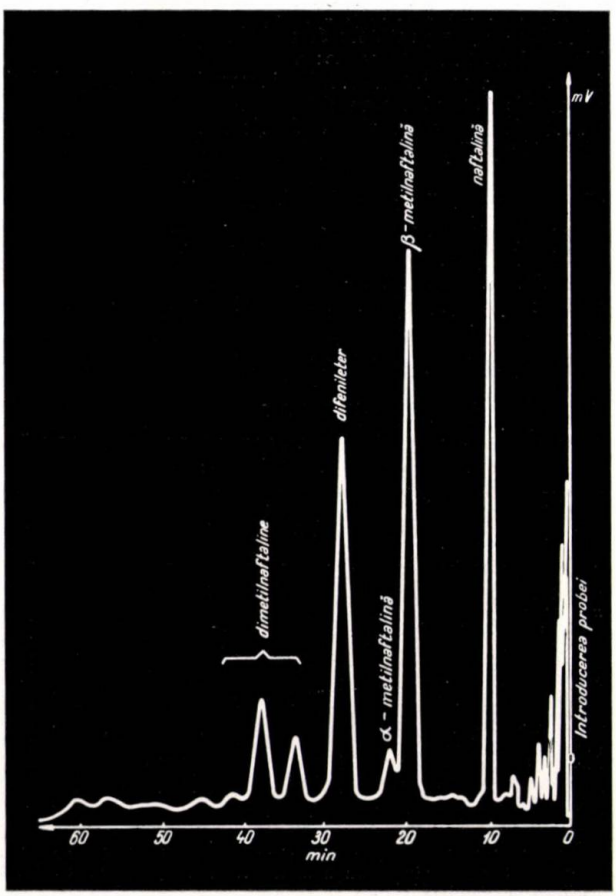
Tabela 1

VOLUME DE REȚINERE RELATIVE LA NAFTALINĂ
Coloana I. Temperatura: 140°C

Componentă	V_R	Componentă	V_R
n-Heptan	0,05	2-Metil-naftalină	1,87
n-Octan	0,08	1-Metil-naftalină	2,07
n-Decan	0,24	2-Etil-naftalină	2,95
cis-Decalină	0,48	1-Etil-naftalină	3,00
trans-Decalină	0,61	1,8-Dimetil-naftalină	3,13
Tetralină	0,8	2,4-Dimetil-naftalină	3,3
Toluen	0,09	2,7-Dimetil-naftalină	3,32
Izopropil-benzen	0,18	1,7-Dimetil-naftalină	3,37
m-Dietil-benzen	0,34	1,3-Dimetil-naftalină	3,60
(*o*+*p*)-Dietil-benzen	0,37	1,6-Dimetil-naftalină	3,64
(*o*+*m*)-Diizopropil-benzen	0,55	1,2-Dimetil-naftalină	3,96
p-Diizopropil-benzen	0,68	1,5-Dimetil-naftalină	4,02
Naftalină	1,00	2,3-Dimetil-naftalină	4,02

Volumele de reținere pentru etil- și unele dimetil-naftaline s-au interpolat din diagrama din figura 1 în raport cu temperaturile de fierbere, publicate în literatură [17].

Fig. 4. Cromatograma unui produs de dezalchilare, pe coloana I.



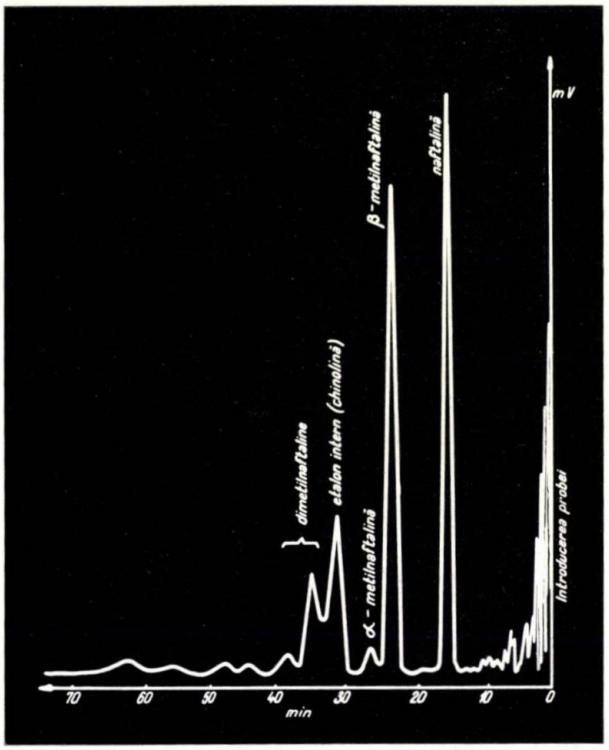


Fig. 5. Cromatograma unui produs de dezalchilare, pe coloana II.

Coloana III

Temperatura coloanei: 140°C
Debit de gaz purtător: 60 ml/min
Numărul de talere teoretice: n 920
Selectivitatea umpluturilor. Din diagramele din figurile 1, 2 și 3 și tabelele 1, 2 și 3 s-au determinat raporturile de separare naftalină/alchilbenzen și naftalină/n-alcan obținîndu-se rezultatele de mai jos.

Coloana I

Naftalină/alchilbenzen = 1,3
Naftalină/n-alcan = 1,68
Naftalina se separă net de alchilbenzenii care fierb cu 15°C mai sus și de n-alcanii care fierb cu 25°C mai sus ca ea.

Tabela 2

VOLUME DE REȚINERE RELATIVE LA NAFTALINĂ
Coloana II. Temperatura: 150°C

Componentă	V_R	Componentă	V_R
n-Heptan	0,03	2-Metil-naftalină	1,55
n-Octan	0,032	1-Metil-naftalină	1,75
n-Decan	0,07	2-Etil-naftalină	2,26
n-Hexadecan	0,5	1-Etil-naftalină	2,30
cis-Decalină	0,12	1,8-Dimetil-naftalină	2,36
trans-Decalină	0,16	2,6-Dimetil-naftalină	2,46
Tetralină	0,48	2,7-Dimetil-naftalină	2,48
Toluen	0,06	1,7-Dimetil-naftalină	2,50
Izopropil-benzen	0,11	1,3-Dimetil-naftalină	2,62
($o+p$)-Dietil-benzen	0,18	1,6-Dimetil-naftalină	2,64
($o+m$)-Diizopropil-benzen	0,21	1,2-Dimetil-naftalină	2,81
p-Diizopropil-benzen	0,25	1,5-Dimetil-naftalină	2,84
Naftalină	1,00	2,3-Dimetil-naftalină	2,85

Volumele de reținere pentru etil- și unele dimetil-naftaline s-au interpolat din diagrama din figura 2 în raport cu temperaturile de fierbere publicate în literatură [17].

Coloana II

Naftalină/alchilbenzen = 3,8
Naftalină/n-alcan = 6,13
Naftalina se separă net de alchilbenzenii care fierb cu 85°C mai sus și de n-alcanii care fierb cu 125°C mai sus ca ea.

Coloana III

Naftalină/alchilbenzen = 4,2
Naftalină/n-alcan = 8,85
Naftalina se separă net de alchilbenzenii care fierb cu 110°C mai sus și de n-alcanii care fierb cu 180°C mai sus ca ea.
Selectivitatea la toate coloanele crește o dată cu creșterea temperaturilor de fierbere și a masei moleculare a componentelor.

Tabela 3

VOLUME DE REȚINERE RELATIVE LA NAFTALINĂ
Coloana III. Temperatura: 140°C

Componentă	V_R	Componentă	V_R
n-Heptan	0,026	2-Metil-naftalină	1,5
n-Octan	0,027	1-Metil-naftalină	1,8
n-Decan	0,05	2-Etil-naftalină	2,2
n-Hexadecan	0,33	1-Etil-naftalină	2,23
Toluen	0,07	1,8-Dimetil-naftalină	2,28
Izopropil-benzen	0,1	2,6-Dimetil-naftalină	2,38
($o+m+p$)-Dietil-benzen	0,15	2,7-Dimetil-naftalină	2,40
($o+m$)-Diizopropil-benzen	0,16	1,7-Dimetil-naftalină	2,41
p-Diizopropil-benzen	0,2	1,3-Dimetil-naftalină	2,52
cis-Decalină	0,09	1,6-Dimetil-naftalină	2,55
trans-Decalină	0,12	1,2-Dimetil-naftalină	2,70
Tetralină	0,43	1,5-Dimetil-naftalină	2,73
Naftalină	1,00	2,3-Dimetil-naftalină	2,74

Volumele de reținere pentru etil- și unele dimetil-naftaline s-au interpolat din diagrama din figura 3 în raport cu temperaturile de fierbere publicate în literatură [17].

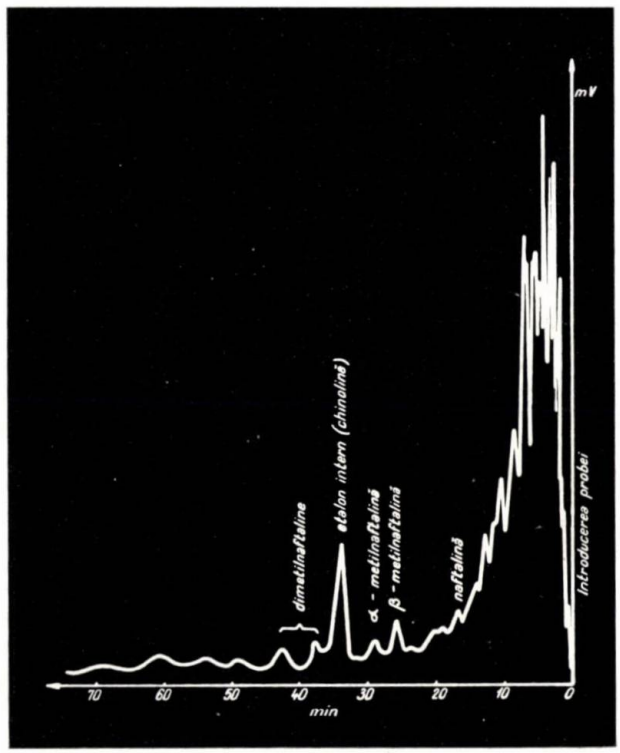


Fig. 6. Cromatograma unui petrol, pe coloana II.

În figurile 4—7 sînt reproduse cromatogramele diferitelor produse conţinînd naftaline, pe două dintre coloanele studiate, care sînt cele mai adecvate pentru analiza naftalinelor.

Determinările cantitative

Pe coloanele I şi II s-au stabilit condiţiile determinării cantitative a naftalinei şi metil-naftalinelor individual şi dimetil-naftalinelor global, după cum urmează:

— Pentru coloana I s-a întrebuinţat ca standard intern difenileterul care este eluat între α-metil-naftalină şi etil-naftalină. Difenileterul are volumul de reţinere, relativ la naftalină, 2,6 în condiţiile de lucru arătate.

— Pentru coloana a II-a s-a utilizat standard intern chinolina care este eluată din coloană după α-metil-naftalină, înaintea etil-naftalinelor, iar volumul său de reţinere, relativ la naftalină, este 2,03.

Constantele fizice ale standardelor interne sînt:

Standardul	Masă molecular	p.f., °C	Densitate	Indice de refracţie	p.t., °C
Difenileter	170	259	$d_4^{30°} = 1{,}0661$	$n_D^{30°} = 1{,}57625$	26,9
Chinolină	129	237,1	$d_4^{15°} = 1{,}09771$	$n_D^{15°} = 1{,}62928$	−15,6

Chinoilna este higroscopică, din care motiv necesită o manevrare îngrijită.

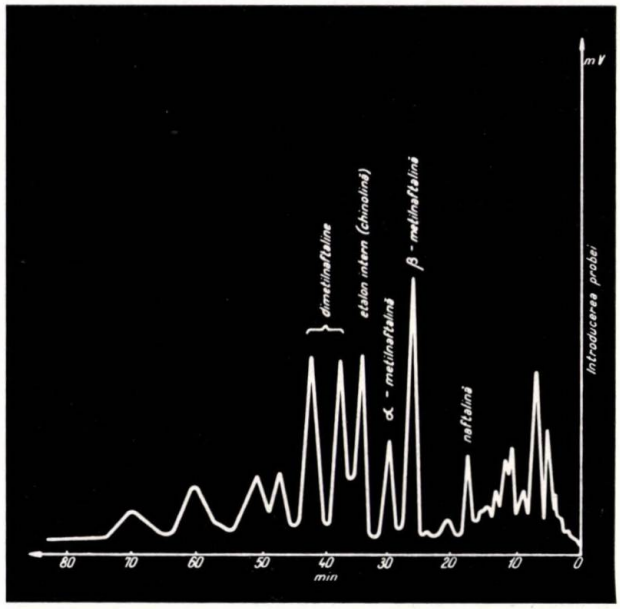
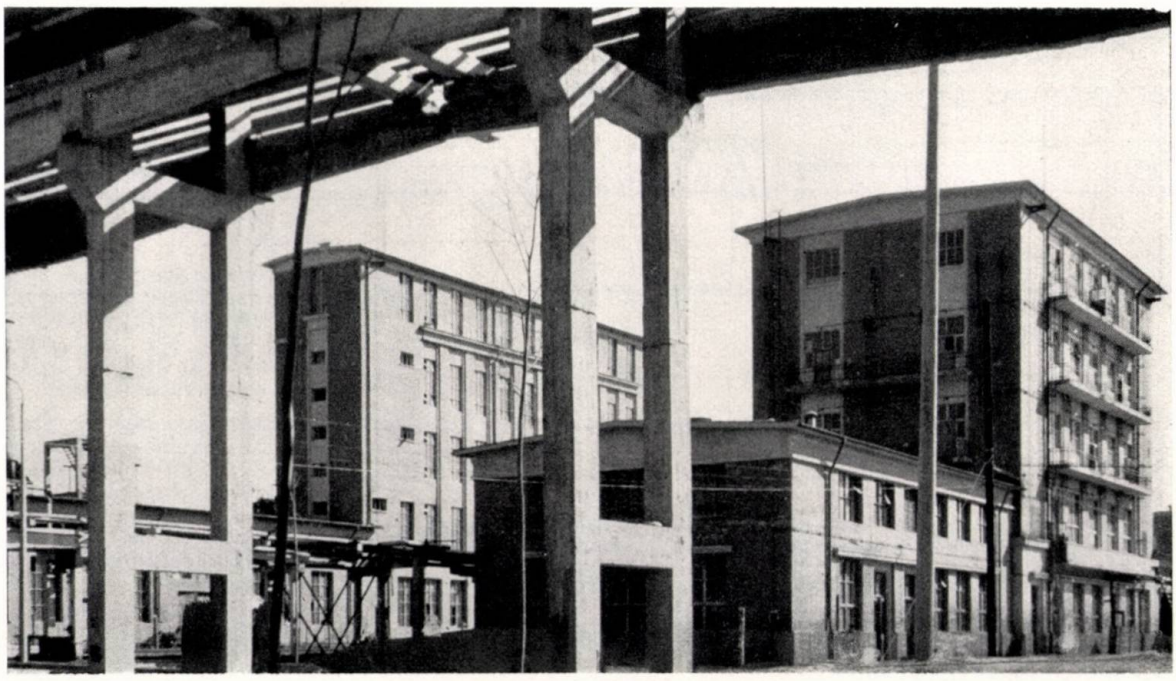


Fig. 7. Cromatograma unui extract aromatic, obţinut dintr-un petrol, pe coloana II.

Bibliografie

1. Adlard, E. R. şi Whitham, B. T. Gas Chromatography 1958, ed. Desty, D. H. Butterworths, London, 1958, p. 351.
2. Aivazov, B. V. Hromatografia, Teoria i Primenenie. În: Akad. Nauk SSSR, Moskva 1960, p. 438; cf. Ref. Jurn. Him. 1961, 7, ref. 7. *D*. 193.
3. Baxter, R. H. şi Keen, R. T. În: Anal. Chem. **31**, nr. 3, mart. 1959, p. 475.
4. Blom, L. şi Edelhausen, L. În: Anal. Chim. Acta **15**, nr. 6, iun. 1956, p. 559.
5. Dupire, F. În: Z. Anal. Chem. **170**, nr. 1, ian. 1959, p. 317.
6. Dupire, F. şi Botquin, G. În: Anal. Chim. Acta **18**, nr. 4. apr. 1958, p. 282.
7. Ferrero, P. În: Chimia **15**, nr. 5, mai 1961, p. 333; cf. Anal. Abstr. **9**, 1, ref. 227, 1962.
8. Grant, D. W. În: C.T.R.A. Report nr. 0267, 1960; cf. Anal. Abstr. **8**, 9, ref. 3824, 1961.
9. Hrivnac, M. şi Janak, J. În: Chem. Průmysl **9**, nr. 9, sept. 1959, p. 459.
10. Kawanishii, I., Funakubo, E. şi Matsumoto, B. În: Coal Tar, Japan **13**, nr. 8, aug. 1961, p. 534; cf. Anal. Abstr. **9**, 11, ref. 4784/III, 1962.
11. Janak, J. şi Hrivnac, M. În: J. Chromatography, **3**, nr. 4, apr. 1960, p. 297; cf. Anal. Abstr. **7**, 12, ref. 5318, 1960.
12. Norman, R.O.C. În: Proc. Chem. Soc. 1958, p. 151; cf. Anal. Abstr. **6**, 2, ref. 782, 1959.
13. Ritter, H. şi Schnier, H. În: Z. Anal. Chem. **170**, nr. 1, ian. 1959, p. 310.
14. Soemantri, R. M. În: Proefschr. Tehn. Hogesch., Delft, 1958, p. 1; cf. Anal. Abstr. **6**, 10, ref. 4041, 1959.
15. Soemantri, R. M. şi Waterman, H. I. În: J. Inst. Petrol **43**, 1957, p. 288.
16. Ta Chuang Lo Chang şi Carr, C. jun. În: Anal. Chim. Acta **24**, nr. 4, apr. 1961, p. 343.
17. Tiliceev, M. D. Fiziko-Himiceskie Svoistva Individualnîh Uglevodorodov, V, Gos. Nauko-Tehniceskoe Izdatelstvo, Moskva, 1954, p. 110.



Combinatul chimic-Borzeşti—Fabrica de detexan.

T. Ionescu și Ileana Weissman

METODA DE ANALIZĂ SPECTRALĂ CANTITATIVĂ A ZINCULUI PUR R 1

În această lucrare s-a urmărit dozarea spectrală cantitativă a impurităților din zincul tip R 1, care conține următoarele elemente în cantități procentuale: Pb 0,005, Cd 0,003, Fe 0,002, As urme, Sb urme, Cu 0,001, Sn 0,001.

Pentru analiza zincului tip R 1 s-au folosit, pe de o parte, ca surse de excitare generatorul de arc întrerupt în curent alternativ tip ABR 3—Zeiss, iar pe de altă parte generatorul de arc în curent alternativ cu self auxiliar tip PS 39.

Verificarea rezultatelor s-a făcut la un Spectro Lecteur CAMECA.

Condițiile de lucru au fost:

spectrograf: I.S.P.—28;
interval analitic: 2,3 mm;
forma electrozilor: electrod superior zinc con 120°;
electrod inferior zinc suprafață plană;
intensitatea curentului: 7A;
generator: ABR 3, numărul de impulsuri/min.= 120; raportul dintre durata aprinderilor și cea a pauzelor 1:1,5;
transmisia: atenuator cu trei trepte;
timp de expunere: 150 s;
fanta: 0,020;
placă spectrală: Agfa ultrahart;
relevator: Metol—Hidrochinon Agfa nr. 1;
timp de developare: 4 min;
fotometru: MF—2.

Pentru trasarea graficelor de etalonare s-a folosit un set de etaloane marca—Zinc et alliages—cu analiza redată în tabela 1.

Tabela 1

Lot	Pb	Cd	Fe	Sn	Cu
1	0,0014	0,0002	0,0006	0,000	0,0002
2	0,0026	0,001	0,002	0,0011	0,001
3	0,0057	0,003	0,0035	0,0030	0,003
4	0,012	0,0064	0,0071	0,0064	0,0068

Elaborarea metodei

Studiindu-se influența intensității curentului arcului asupra perechilor analitice alese, s-a putut stabili un regim de lucru în care fluctuațiile sursei să aibă o influență minimă asupra intensității relative a perechilor analitice.

În figurile 1, 2, 3 și 4 se arată diagramele variației intensităților relative ale perechilor analitice în funcție de intensitatea curentului. După cum reiese din diagramele de lucru, regimul cel mai indicat este situat între 7 și 8 A. S-a ales regimul de 7 A. Ca metodă de analiză s-a folosit metoda celor trei etaloane.

Determinarea cadmiului. Întrucît în zincul R 1 studiat de autori nu s-au găsit urme de As, s-a folosit pentru dozarea Cd linia 2 288 Å. Drept linii de comparație s-au studiat liniile Zn 2 712 Å și 2 670 Å. Perechea Cd 2 288 Å—Zn 2712 Å a arătat o bună sensibilitate, dar o reproductibilitate nesatisfăcătoare. S-a ales pentru trasarea graficelor de etalonare perechea Cd 2 288 Å—Zn 2 670 Å, pereche cu o bună reproductibilitate (fig. 5).

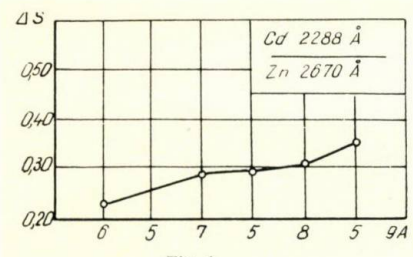


Fig. 1.

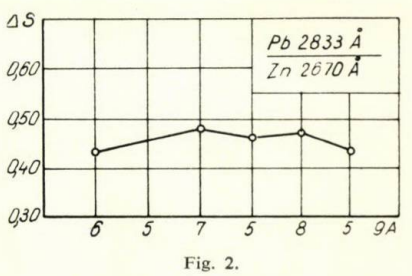


Fig. 2.

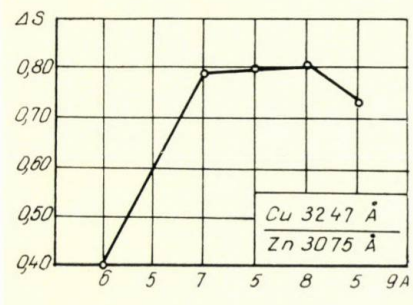


Fig. 3.

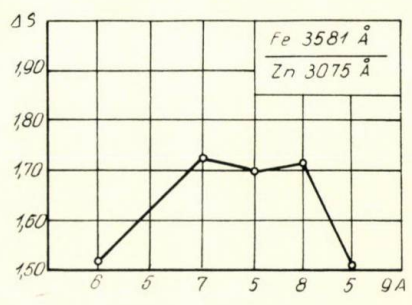


Fig. 4.

Determinarea plumbului. Pentru plumb s-au studiat perechile analitice Pb 2 833Å—Zn 2 712Åși Pb 2 833 Å—Zn 2 670 Å. S-a ales perechea Pb 2 833 Å—Zn 2 670 Å, ca fiind cea mai corespunzătoare (fig. 6).

Determinarea cuprului. La determinarea cuprului s-a ales perechea Cu 3 247 Å—Zn 3 075 Å, dar întrucît zincul R1 are cupru sub limita etalonului 1 (0,0002%) nu s-a mai considerat necesar să se traseze graficul de etalonare, determinările făcîndu-se prin interpolare.

Determinarea fierului. Pentru dozarea fierului s-a folosit perechea analitică Fe 3 581 Å—Zn 3 075 Å, fotometrîndu-se pentru Fe treapta 100%

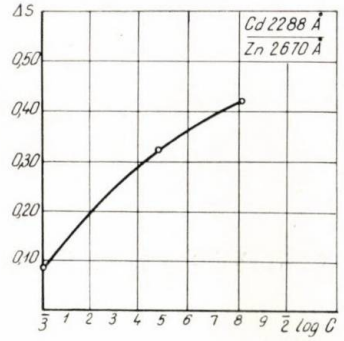


Fig. 5. Grafic de etalonare Cd.

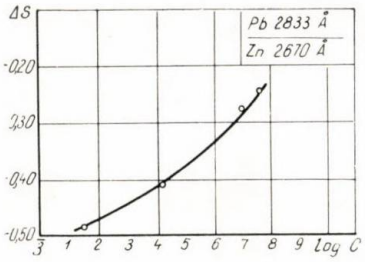


Fig. 6. Grafic de etalonare Pb.

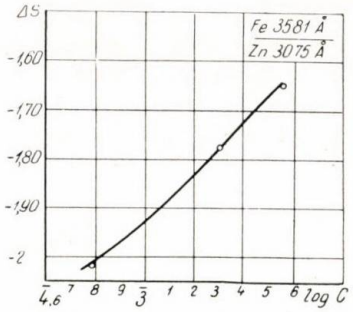


Fig. 7. Grafic de etalonare Fe.

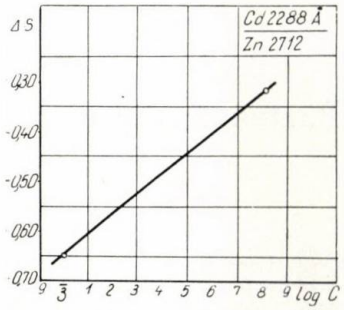


Fig. 8. Grafic de etalonare Cd.

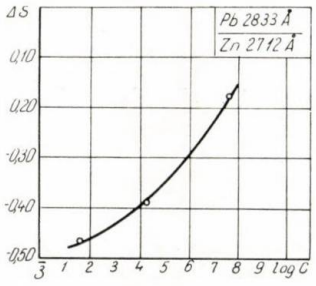


Fig. 9. Grafic de etalonare Pb.

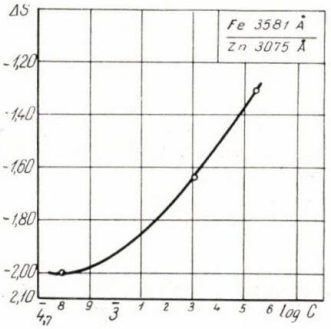


Fig. 10. Grafic de etalonare Fe.

şi pentru zinc treapta 10%. S-a eliminat fondul pentru linia fier (fig. 7).

La analizarea Zn R 1 folosindu-se ca sursă de excitare generatorul de arc alternativ tip PS—39 cu sulf auxiliar, s-au menţinut toate condiţiile de lucru arătate, adică $I=7$ A, electrod superior con 120°, electrod inferior suprafaţă plană, distanţa analitică de 2,3 mm, precum şi aceeaşi aparatură spectrală.

Pentru evitarea topirii electrozilor din cauza încălzirii excesive, expunerile s-au făcut intermitent: 5 s expunere—5 s pauză.

Timpul de expunere este de 115 s. Pentru îndepărtarea excesului de ZnO format la jumătatea expunerii se întrerupe şi se curăţă electrozii, după care se continuă expunerea.

Se constată că de data aceasta perechile analitice corespunzătoare pentru Cd şi Pb sînt: Cd 2 288 Å—Zn 2 712 Å şi Pb 2 833 Å —Zn 2 712 Å, perechile analitice pentru fier şi cupru rămînînd aceleaşi (fig. 8, 9 şi 10).

Tabela 2

Element	ABR 3	Eroare medie pătratică, %	PS-39	Eroare medie pătratică, %	Spectro Lecteur CAMECA
Fe	0,0013	10	0,0014	10	0,00135
Pb	0,0027	6	0,0029	10	0,0027
Cd	0,0036	9	0,0035	10	0,0032
Cu	0,0002	—	0,0002	—	0,0002
Sn	lipsă	—	lipsă	—	lipsă
As	lipsă	—	lipsă	—	lipsă
Sb	lipsă	—	lipsă	—	lipsă

Interpretarea rezultatelor

În tabela 2 se dau rezultatele analitice ale zincului R 1, cu cele două surse de excitare, precum şi eroarea medie pătratică pentru fiecare element. Din tabela 2 reiese că rezultatele obţinute cu cele două surse de excitare sînt comparabile şi în bună concordanţă cu rezultatele obţinute la Spectro Lecteur CAMECA.

De asemenea se observă că determinările făcute cu ABR 3 sînt afectate de o eroare ceva mai mică decît cele obţinute cu PS—39, fapt explicat prin aceea că sursa ABR 3 este mai stabilă decît arcul în curent alternativ.

Comparînd graficele de etalonare se constată o mai mare sensibilitate la concentraţii pentru arcul PS—39 pentru toate elementele, în special pentru fier, unde la acelaşi interval de concentraţie se obţin la ABR 3—35 unităţi ΔS, iar la PS—39 70 unităţi ΔS.

Deoarece erorile care afectează determinările făcute cu sursa PS—39 sînt admise la concentraţiile respective şi cum pe de altă parte şi timpul de expunere pentru PS—39 este mai mic (115 s faţă de 150 s), socotim că analiza zincului R 1 se poate efectua în mod satisfăcător în condiţiile descrise, folosind ca sursă de excitare arcul de curent alternativ PS—39, realizîndu-se astfel un timp de analiză mai scurt şi o sensibilitate mărită, erorile de analiză rămînînd în limitele admise de literatura de specialitate.

Bibliografie

1. Briţke, M. E., Varsavskaia, L. N. şi, Ivanţov, L. M. Analiza spectrală a zincului metalic. În: Zavods. labor. nr. 16. 1950.
2. D'Este, A. Metode consigliato di analisi spettrografica quantitativa per lo zinco. În: La Metal. italiana nr. 4, apr. 1957.
3. Werner, O. Über die quantitative spektrochemische Analyse von Hüttenzink. În: Metall, nr. 12, dec. 1958.

PROTECȚIA muncii

C. Licareț, D. Șerban și T. Vlad

Decontaminarea suprafețelor și obiectelor contaminate cu substanțe radioactive

Echipament de protecție de bumbac. III. Partea experimentală

Dintre metodele de decontaminare a echipamentului de bumbac, spălarea cu ajutorul agenților complexanți și detergenților asigură o eficacitate de decontaminare corespunzătoare. Din datele prezentate în literatura de specialitate asupra experiențelor de spălare a echipamentului, precum și a celorlalte suprafețe contaminate s-au desprins următoarele observații:

— La concentrații mari ale contaminanților radioactivi anionici și contaminări de grad ridicat, eficacitatea de decontaminare — păstrînd constanți parametrii de lucru — este mai scăzută față de contaminările cu concentrații mici sau la un grad redus. Pentru cazul izotopilor radioactivi cationici, concentrațiile contaminantului și un grad ridicat de contaminare nu influențează asupra eficacității de decontaminare.

— Dintre echipamentele de protecție, care prezintă înainte de contaminare starea de: curat, murdar sau contaminat — decontaminat în mai multe cicluri, cel contaminat în stare curată se decontaminează mai ușor. Diferențele de contaminare nu sînt prea mari. Contaminările și decontaminările repetate cauzează deteriorarea progresivă a țesăturii echipamentului și în cîteva cicluri proprietățile țesăturii sînt influențate suficient încît să permită o contaminare mai puternică și deci o decontaminare mai dificilă.

— În general, numărul operațiilor într-un ciclu de spălare este mic (4—6) și numai în cazuri speciale se uzează de un număr mai mare (8—12).

— Soluțiile decontaminante sînt suficient de eficace la concentrații medii de 1—3% și chiar mai mici 0,3—1%. Ridicarea concentrației nu îmbunătățește eficacitatea decontaminării. Pentru spălătorii de serie, soluțiile pentru decontaminări radioactive pot atinge însă concentrații mai mari (3—6%).

În cazul detergenților, la care proprietățile de curățare se bazează mai mult pe fenomene superficiale de absorbție decît pe schimbul ionic sau complexare, concentrațiile ridicate ale agentului decontaminant sînt defavorabile decontaminării.

Tabela 1

IZOTOPI RADIOACTIVI UTILIZAȚI LA CONTAMINARE

Izotopul	Combinația chimică	
	solubilă	insolubilă
^{131}J	NaJ	AgJ
^{131}Ba	$BaCl_2$	$BaSO_4$
^{32}P	Na_2HPO_4	$Zn_3(PO_4)_2$
^{141}Ce	$Ce_2(SO_4)_3$	CeF_3
^{59}Fe	$FeCl_3$	Fe metalic pulbere

— Ridicarea temperaturii soluțiilor decontaminante favorizează decontaminarea izotopilor radioactivi metalici, cînd sînt folosiți ca decontaminanți $C_3H_4(OH).(COOH)_3$, săpunurile sau detergenții solubili și nu are efect sau are efect negativ în cazul utilizării soluțiilor alcaline de complexanți, respectiv detergenții solubili la temperaturi joase.

— Variindu-se timpul, în fiecare operație dintr-un ciclu de decontaminare, s-a constatat că durata optimă de spălare este de 5 min pe operație și că efectul decontaminării scade la prelungirea acestui timp. Pentru agenții de decontaminare $C_2H_4N_2(CH_2COONa)_4$; $C_3H_4(OH)(COONH_4)_2(COOH)$; $C_3H_4(OH)(COONa)_3.5H_2O$ etc., se constată o variație însemnată a scăderii eficacității decontaminării în cazul prelungirii timpului de spălare.

— S-a constatat, de asemenea, că succesiunea operațiilor nu influențează eficacitatea decontaminării. Astfel, o singură spălare de 5—10 min, urmată de trei clătiri de cîte 5 min fiecare, este tot atît de eficace ca și ciclurile formate din două spălări și două clătiri sau trei spălări și o clătire.

— În cazul echipamentului apretat s-a constatat că la decontaminarea cu detergenți apretul nu ajută procesul decontaminării, avînd chiar o slabă influență negativă.

— Ionii nemetalici sînt mai ușor desorbiți de pe suprafețe sau obiecte cu ajutorul soluțiilor alcaline. Rezultatele încercărilor cu ^{32}P presupun că ionii OH^-, cînd sînt prezenți într-o cantitate suficientă, sînt în mod diferențial absorbiți de fibră și înlocuiesc ionii de P încărcați negativi de pe suprafața respectivă. La ^{131}J, chiar și numai apa caldă elimină o parte însemnată din contaminant. Soluțiile complexante 3—6% dau rezultate, dar și cele de 0,3—1% sînt suficient de eficace în decontaminare.

Partea experimentală

În lucrările efectuate asupra decontaminării echipamentului de bumbac s-au studiat următorii parametri asupra eficacității de decontaminare:

— influența concentrației agenților de spălare;
— numărul necesar de cicluri de spălare-clătire;
— influența contaminărilor repetate;
— influența gradului de contaminare.

Izotopii radioactivi au fost utilizați la contaminarea probelor sub formă solubilă și sub formă insolubilă. În primul caz s-au folosit soluții ale izotopului radioactiv respectiv, iar în al doilea caz o combinație insolubilă pe un suport de pulbere fină de bentonită. Formula chimică a izotopilor radioactivi utilizați în experiențe este redată în tabela 1.

La soluţiile de spălare s-au folosit următorii agenţi de decontaminare:

— acetat de sodiu	AS
— gluconat de sodiu	GS
— hexametafosfat de sodiu	HMF
— etilendiaminotetraacetat de sodiu	EDTA
— dibutilnaftalensulfonat de sodiu cu un conţinut de 20% substanţă activă, restul fiind sulfat de sodiu şi apă	Penetrol
— dodecilbenzensulfonat de sodiu cu un conţinut de 40% substanţă activă, restul fiind sulfat de sodiu şi apă	Dero-40
— alchilarilsulfonat de sodiu în amestec cu alcooli secundari sulfataţi, cu un conţinut de 20% substanţă activă, restul fiind sulfat de sodiu, fosfat de sodiu şi apă	Alba Lux

Pentru experimentare s-au utilizat eşantioane din ţesătură de bumbac sub formă circulară cu o rază de 4 cm. Gradul de contaminare al probelor a fost cuprins între 0,2 şi 2,5 mC/probă. După contaminare cît şi după fiecare operaţie de spălare sau clătire probele au fost măsurate cu ajutorul unui contor cu fereastră VAZ-310 conectat la numărătorul de particule (păstrîndu-se geometria de măsurare). Probele umede după operaţiile de spălare şi clătire au fost uscate la I.R. timp de 5 min. Operaţiile de spălare s-au efectuat sub agitare la un volum de 100 ml soluţie de agent de spălare în apă de reţea, iar cele de clătire la acelaşi volum cu apă de la reţeaua de alimentare. Timpul de spălare şi clătire a fost fixat la 5 min, în urma datelor din literatura de specialitate, precum şi a experienţelor proprii. Nu s-a constatat o mărire a eficacităţii de decontaminare cînd timpul a fost variat între 3 şi 10 min.

1. Influenţa concentraţiei agenţilor de spălare asupra eficacităţii decontaminării

La operaţiile de decontaminare, literatura de specialitate recomandă o concentraţie a agenţilor de spălare cuprinsă între 0,3 şi 6%, în mod curent folosindu-se concentraţia de 1%.

Aceste serii de experienţe au avut drept scop stabilirea unor concentraţii-limită care să asigure un grad optim de decontaminare a agenţilor de spălare produşi la noi în ţară. În prealabil, s-a determinat pentru detergenţi concentraţia optimă care să asigure o scădere maximă a tensiunii superficiale, fapt care duce la o bună îndepărtare a impurităţilor de pe echipamentele de bumbac.

Din experienţele efectuate s-a observat că soluţiile de penetrol (ceilalţi detergenţi utilizaţi în experienţe avînd o comportare similară) asigură o scădere a tensiunii superficiale la o valoare maximă, cuprinsă între 30 şi 40 dyne/cm la concentraţii cuprinse între 0,25 şi 0,35%. Mărirea concentraţiei peste aceste valori nu aduce o scădere a tensiunii superficiale, aceasta rămînînd practic constantă.

În experienţele efectuate s-a urmărit variaţia factorului de decontaminare în funcţie de concentraţiile agenţilor de spălare în cazul ^{131}J şi ^{32}P sub formă solubilă şi ^{131}Ba sub formă solubilă şi insolubilă.

Concentraţiile agenţilor de spălare au fost variate între 0,1 şi 2% în cazul detergenţilor şi 0,2 şi 5% în cazul agenţilor complexanţi utilizaţi. S-a efectuat doar o operaţie de spălare a probelor. Rezultatele experienţelor sînt redate în tabela 2. Atît în cazul izotopilor radioactivi utilizaţi la contaminare sub formă solubilă cît şi insolubilă, concentraţiile agenţilor complexanţi trebuie alese sub 1%, deoarece peste această valoare factorul de decontaminare — procentual — creşte foarte puţin, ceea ce nu ar justifica din punct de vedere economic folosirea unor concentraţii mai mari.

Detergenţii folosiţi au realizat o decontaminare destul de slabă (cu excepţia ^{131}Ba insolubil şi ^{131}J solubil în care FD = 70—95%) dînd rezultate inconstante. Aceste rezultate inconstante ale detergenţilor, în special în cazul izotopilor radioactivi contaminanţi sub formă solubilă, se pot explica prin următorul fapt: detergenţii comerciali folosiţi în aceste experienţe conţin circa 20% substanţă activă, restul fiind substanţe ajutătoare de natura sulfaţilor, fosfaţilor sau carbonaţilor de sodiu, care pot precipita pe fibra celulozică izotopul radioactiv respectiv. Acest lucru se observă în special în cazul ^{131}Ba sub formă solubilă, care în contact cu sulfaţii din detergenţi dă sulfatul de bariu, insolubil, aderent la fibră.

Totuşi, detergenţii sînt necesari a fi folosiţi la decontaminare, deoarece în cazul unui echipament murdar izotopii radioactivi se pot fixa pe aceste impurităţi care sînt îndepărtate în bune condiţii cu ajutorul soluţiilor de detergenţi, lucru ce nu poate fi realizat în totalitate cu ajutorul agenţilor complexanţi.

Tabela 2

EFICACITATEA DECONTAMINĂRII, %, REALIZATĂ CU AJUTORUL SOLUŢIILOR DE AGENŢI DE SPĂLARE DE DIFERITE CONCENTRAŢII

Concentraţia, %	HMF				EDTA				AS			GS			Dero			Penetrol		
	^{131}J sol.	^{32}P sol.	^{131}Ba sol.	^{131}Ba insol.	^{131}J sol.	^{32}P sol.	^{131}Ba sol.	^{131}Ba insol.	^{32}P sol.	^{131}Ba sol.	^{131}Ba insol.	^{32}P sol.	^{131}Ba sol.	^{131}Ba insol.	^{131}J sol.	^{32}P sol.	^{131}Ba sol.	^{131}Ba insol.	^{131}J sol.	^{32}P sol.	^{131}Ba sol.	^{131}Ba insol.
0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	79,8	53,0	24,6	92,2	88,2	60,7	55,2	88,2
0,2	90,9	93,9	91,5	93,5	93,4	92,5	92,4	93,2	67,9	78,8	90,5	70,6	70,6	91,5	—	50,6	54,1	92,6	—	72,0	59,6	88,2
0,3	92,6	—	—	—	92,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90,2	35,8	31,3	93,6	88,9	76,2	62,2	80,2
0,5	93,4	93,3	94,0	95,3	93,5	94,8	92,8	93,0	62,8	80,2	92,3	74,9	84,9	93,4	94,0	43,6	27,9	91,9	80,9	79,4	61,9	87,4
1,0	91,7	95,3	95,8	94,1	92,1	94,1	93,7	94,0	64,7	87,4	91,6	84,2	88,1	90,4	97,0	46,8	35,7	93,7	80,9	85,2	59,3	82,3
2,0	93,6	96,4	94,9	94,2	93,4	94,2	94,1	94,3	70,6	87,0	91,0	92,0	88,7	94,6	—	58,6	—	90,0	—	88,0	—	70,0
3,0	93,7	96,0	95,1	93,7	94,1	94,5	95,0	93,2	71,8	86,9	89,2	94,1	89,5	86,6	92,5	—	—	—	—	—	—	—
5,0	95,3	94,1	96,2	93,3	93,0	94,9	97,4	95,0	75,6	89,2	89,2	94,1	91,5	91,3	95,2	—	—	—	—	—	—	—

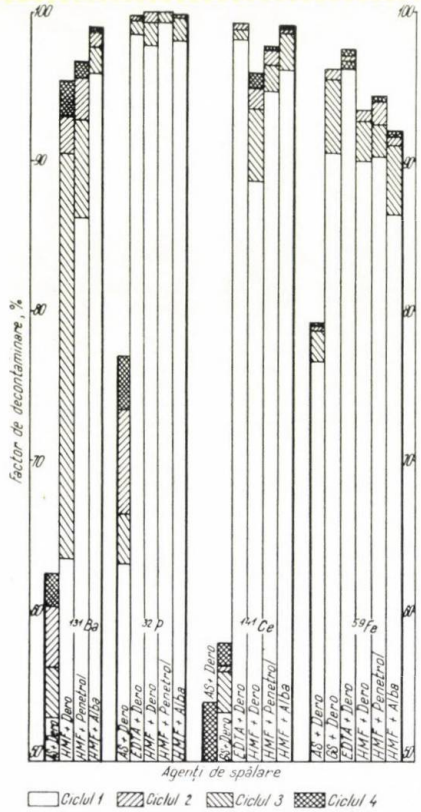


Fig. 1. Eficacitatea decontaminării, %, asupra izotopilor radioactivi sub formă solubilă cu ajutorul agenților de spălare, prin cicluri de spălare-clătire.

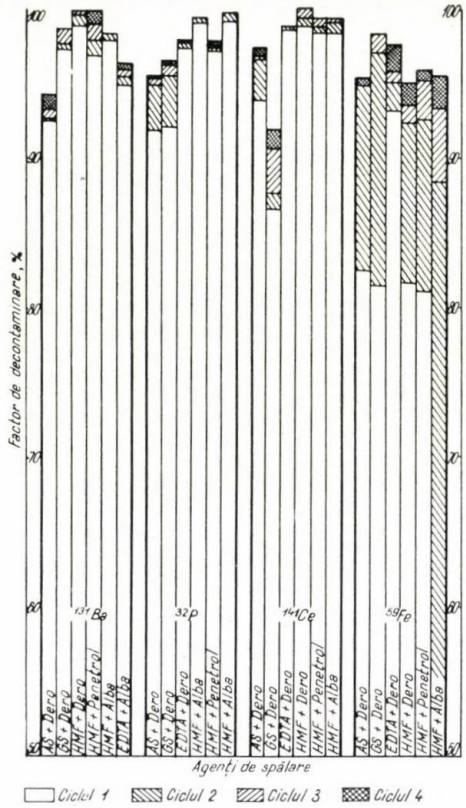


Fig. 2. Eficacitatea decontaminării, %, asupra izotopilor radioactivi sub formă insolubilă cu ajutorul agenților de spălare, prin cicluri de spălare-clătire.

Rezultatele cele mai bune în îndepărtarea izotopilor radioactivi întrebuințați s-au obținut cu ajutorul EDTA, HMF, urmînd în ordine GS și AS.

^{131}J aflat pe echipamentul de bumbac sub formă de NaJ a fost îndepărtat de HMF și EDTA în proporții ce au variat între 90 și 95%. În cazul ^{32}P și ^{131}Ba, HMF și EDTA au realizat un factor de decontaminare de peste 92% chiar în cazul concentrațiilor mici.

2. **Eficacitatea de contaminare realizată cu ajutorul agenților de spălare prin cicluri de spălare-clătire**

Probele de echipament de bumbac au fost contaminate și măsurate, după care au fost spălate sub agitare timp de 5 min cu soluții de agenți complexanți 0,3% în amestec cu soluție de detergent 0,25%. După uscare și măsurare probele au fost clătite cu apă de robinet sub agitare, timp de 5 min. Au urmat apoi o nouă uscare și măsurare. Această operație de spălare urmată de clătire constituie un ciclu de spălare-clătire. La fiecare probă s-au efectuat patru cicluri de spălare-clătire. Rezultatele experimentărilor sînt trecute în figurile 1 și 2.

La îndepărtarea ^{131}Ba s-au obținut rezultate bune cu ajutorul HMF în amestec cu detergenții folosiți, realizîndu-se un factor de decontaminare cuprins între 95 și 99,9%.

În cazul decontaminării ^{32}P aflat sub formă insolubilă, soluțiile utilizate au realizat o bună îndepărtare a izotopului radioactiv de peste 98%, cu excepția AS+Dero și GS+Dero care au realizat un factor de decontaminare maximă de circa 96%. AS și Dero-40 au dat rezultate slabe și în cazul ^{32}P utilizat la contaminare sub formă solubilă, în timp ce cu celelalte soluții s-a realizat un factor de decontaminare de peste 99%. Această observație este valabilă și pentru decontaminarea ^{141}Ce, întrebuințat la contaminare, în special sub formă solubilă.

^{59}Fe a fost în bună măsură decontaminat cu ajutorul tuturor soluțiilor de decontaminare, realizîndu-se un factor de decontaminare de peste 92% în cazul fierului solubil (excepție făcînd soluția de AS+Dero) și de peste 95% în cazul decontaminării fierului insolubil.

Din aceste cicluri de experiențe se poate preciza că o comportare constantă în decontaminare și cu rezultate mai bune s-a realizat cu ajutorul soluțiilor de HMF și EDTA în amestec

Tabela 3

EFICACITATEA DECONTAMINĂRII %, REALIZATĂ PRIN CONTAMINĂRI-DECONTAMINĂRI REPETATE

Cicluri de contaminare-decontaminare	^{131}Ba	^{32}P				^{141}Ce			^{59}Fe	
		solubil		insolubil		solubil		insolubil	solubil	insolubil
	HMF + Dero	HMF + Dero	HMF + Penetrol	HMF + Dero	HMF + Alba	HMF + Dero	HMF + Alba	HMF + Alba	HMF + Alba	HMF + Alba
1	70,4	85,7	95,2	96,7	79,2	87,8	88,5	96,4	81,4	44,8
2	79,3	95,3	96,4	96,1	86,4	89,8	93,4	94,0	56,7	38,6
3	79,3	96,5	97,1	93,7	83,5	93,1	91,0	93,0	54,8	28,4
4	80,6	97,2	97,3	96,9	86,2	87,4	83,6	93,8	47,0	72,0
5	–	97,2	96,8	96,4	86,8	91,0	86,2	96,1	44,0	75,2

cu detergenţi. GS şi AS, cu toate că sînt produse mai ieftine, nu dau rezultate pe deplin satisfăcătoare în toate cazurile de echipament decontaminat.

În cazul tuturor soluţiilor utilizate la decontaminare, factorul de decontaminare optim a fost realizat după trei cicluri de spălare-clătire.

3. Influenţa contaminărilor repetate asupra eficacităţii de decontaminare

Deoarece în cazul unui echipament de bumbac, după decontaminare, echipamentul poate suferi o nouă contaminare în timpul lucrului este necesar a se constata ce factor de decontaminare se realizează la contaminarea şi decontaminarea repetată a unui echipament.

Rezultatele decontaminărilor efectuate sînt trecute în tabela 3.

Cu excepţia ^{59}Fe, factorul de decontaminare se păstrează aproximativ constant (cu o abatere medie de circa $\pm$ 5%). Astfel, pentru ^{131}Ba, cu excepţia primei operaţii de contaminare-decontaminare, factorul de decontaminare a variat între 79,3 şi 80,6%, pentru ^{32}P sub formă solubilă între 85,7 şi 97,2%. Pentru ^{32}P sub formă insolubilă între 83,5 şi 97%; pentru ^{141}Ce între 87 şi 93%.

Singura abatere a constituit-o ^{59}Fe, în special sub formă solubilă. Acest lucru se poate explica prin faptul că $FeCl_3$ s-a aflat într-o soluţie puternic acidă; din această cauză contaminările repetate au dus la o degradare a fibrei celulozice, ceea ce a favorizat fixarea puternică a fierului.

4. Influenţa variaţiei în activitatea izotopilor radioactivi asupra procesului de decontaminare a echipamentului de bumbac

Probele au fost contaminate la un grad de contaminare cuprins între 1 500 şi 40 000 puls/min probă, după care s-au efectuat operaţiile de spălare, uscare şi măsurare. În tabela 4 sînt trecute rezultatele acestor experienţe.

Spre deosebire de ^{131}Ba, se poate observa la ^{32}P şi ^{141}Ce o creştere a factorului de decontaminare o dată cu creşterea gradului de contaminare. Natural că această creştere nu este atît de mare încît de la un grad de contaminare ridicat să se ajungă la un factor de decontaminare remanent după operaţia de spălare echivalent cu cel obţinut la activităţi mai mici de decontaminare.

Tabela 4

EFICACITATEA DECONTAMINĂRII, %, REALIZATĂ ÎN CAZUL MĂRIRII GRADULUI DE CONTAMINARE

Valoarea medie a contaminării, puls/min	^{131}Ba	^{32}P	^{141}Ce	
	HMF + Dero	HMF + Dero	HMF + Dero	HMF + Alba
1 500	51,9	86,4	80,6	80,3
3 000	65,9	87,7	84,4	80,5
10 000	59,5	87,1	87,9	85,1
20 000	66,0	85,0	88,0	89,3
40 000	66,7	88,1	88,1	90,7

Concluzii

O bună decontaminare — în cazul izotopilor studiaţi — se poate realiza cu ajutorul soluţiilor de agenţi complexanţi şi detergenţilor la concentraţii de 0,30% şi, respectiv, 0,25%, deci cu un consum mult mai mic de agenţi de spălare decît cel indicat în literatura de specialitate.

Dintre agenţii de spălare, cele mai bune rezultate au dat hexametafosfatul de sodiu şi etilendiaminotetraacetatul de sodiu în amestec cu soluţii de Dero-40, Penetrol şi Alba.

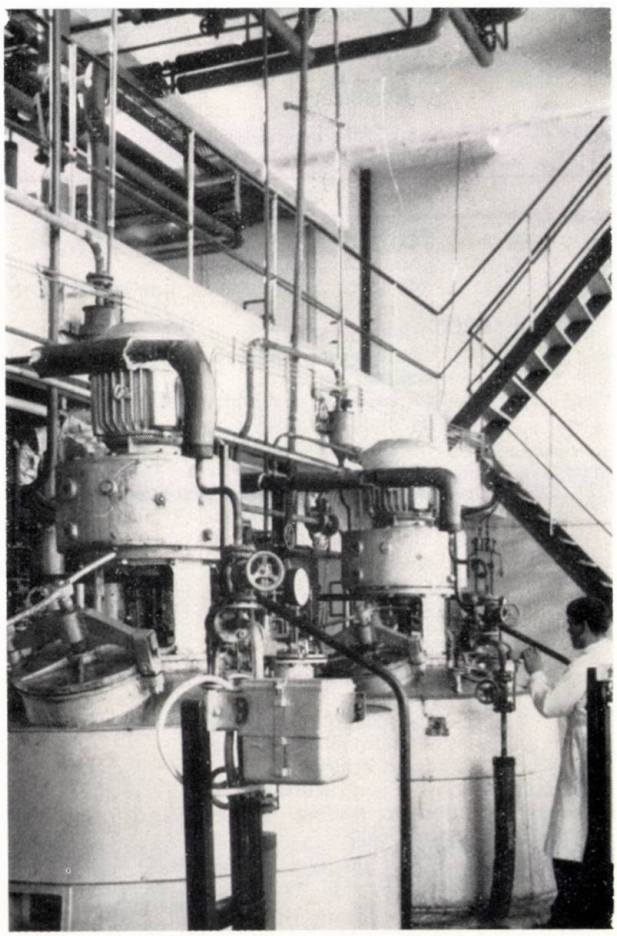
Decontaminarea echipamentului se realizează la un nivel maxim după trei cicluri de spălare-clătire (un timp de 5 min pentru fiecare operaţie de spălare sau clătire). Mai multe cicluri de spălare-clătire nu măresc factorul de decontaminare în aşa măsură încît să fie justificat un consum mai mare de agenţi de spălare.

Contaminările repetate nu influenţează în mod deosebit asupra rezultatelor obţinute în decontaminarea echipamentului.

Creşterea gradului de contaminare aduce după sine o creştere proporţională a activităţii remanente, însă prin ciclurile de spălare-clătire se poate asigura o decontaminare suficientă a echipamentului de bumbac.

Bibliografie

1. Talboys, A. D. şi Sprat, E. An evolution of lundering agents and techniques, used in the decontamination of cotton clothing, London, 1954.
2. Gaşpar, E. şi Şerban, D. Decontaminarea, Bucureşti, IDT, 1960.
3. Maestre, E. Decontaminarea suprafeţelor. În: Energie nucléaire, **3**, nr. 5, mai 1961, p. 309.
4. Şerban, D., Vlad, T. şi Licareţ, V. În: Rev. Chim. **14**. nr. 9, sept. 1963, p. 495.



Combinatul de medicamente—Bucureşti. Instalaţia de oxidare biochimică a vitaminei C.

SCURTE COMUNICARI

A. Pavel: **Asupra similitudinii fenomenelor de schimb de căldură în strat fluidizat.**

Pornind de la premisa că între stratul fluidizat şi lichidele fluide există o analogie perfectă din punctul de vedere al schimbului de căldură, într-o lucrare anterioară * a fost obţinută următoarea ecuaţie criterială a proceselor de schimb de căldură în strat fluidizat:

$$\frac{1}{6}\,\mathrm{Re}\cdot\mathrm{L}\cdot\mathrm{Pr}\cdot\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}=\mathrm{Nu}\cdot(\theta-T) \qquad (1)$$

în care:

$\mathrm{Re}=\dfrac{\gamma_a w_a d_e}{\mu_a}$ este numărul lui Reynolds (criteriu de similitudine determinant);

$\mathrm{Pr}=\dfrac{C_a\mu_a}{\lambda_a}$ — numărul lui Prandtl (criteriu de similitudine determinant):

$\mathrm{Nu}=\dfrac{\alpha d_e}{\lambda_a}$ — numărul lui Nusselt (criteriu de similitudine determinat):

$\mathrm{L}=\dfrac{d_e}{\mathrm{H}}$ — indicator de similitudine (mărime determinantă):

γ_a — greutatea specifică a agentului de fluidizare, kgf/m³;

C_a — căldura specifică a agentului de fluidizare, kcal/kgf°C;

μ_a — viscozitatea agentului de fluidizare, kgf/m.h;

λ_a — coeficientul de conductibilitate al agentului de fluidizare, kcal/m.h.°C;

w_a — viteza de lucru a agentului de fluidizare în secţiunea liberă a aparatului, m/h;

d_e — diamentrul echivalent al particulelor solide, m;

H — înălţimea stratului fluidizat, m;

α — coeficientul de schimb de căldură în strat fluidizat, kcal/m². h.°C.

Se scrie ecuaţia (1) pentru două fenomene similare între ele. Astfel:

— pentru fenomenul (1):

$$\frac{1}{6}\,\mathrm{Re}^{(1)}\cdot\mathrm{L}^{(1)}\cdot\mathrm{Pr}^{(1)}\cdot\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}\right)^{(1)}=\mathrm{Nu}^{(1)}\cdot(\theta-T)^{(1)} \qquad (2)$$

— pentru fenomenul (2):

$$\frac{1}{6}\,\mathrm{Re}^{(2)}\cdot\mathrm{L}^{(2)}\cdot\mathrm{Pr}^{(2)}\cdot\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}\right)^{(2)}=\mathrm{Nu}^{(2)}\cdot(\theta-T)^{(2)}. \qquad (3)$$

Se împarte ecuaţia (2) la ecuaţia (3):

$$\frac{\mathrm{Re}^{(1)}\cdot\mathrm{L}^{(1)}\cdot\mathrm{Pr}^{(1)}\cdot\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}\right)^{(1)}}{\mathrm{Re}^{(2)}\cdot\mathrm{L}^{(2)}\mathrm{Pr}^{(2)}\cdot\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}\right)^{(2)}}=\frac{\mathrm{Nu}^{(1)}\cdot(\theta-T)^{(1)}}{\mathrm{Nu}^{(2)}\cdot(\theta-T)^{(2)}} \qquad (4)$$

Conform principiilor fundamentale ale similitudinii fenomenelor fizice, dacă două fenomene sînt identice (similare), atunci:

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}\right)^{(1)}=\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}\right)^{(2)} \qquad (5)$$

$$(\theta-T)^{(1)}=(\theta-T)^{(2)} \qquad (6)$$

şi în acest caz egalitatea (4) devine;

$$\frac{\mathrm{Re}^{(1)}\cdot\mathrm{L}^{(1)}\cdot\mathrm{Pr}^{(1)}}{\mathrm{Re}^{(2)}\cdot\mathrm{L}^{(2)}\cdot\mathrm{Pr}^{(2)}}=\frac{\mathrm{Nu}^{(1)}}{\mathrm{Nu}^{(2)}} \qquad (7)$$

Într-o altă formă se poate scrie:

$$\frac{\mathrm{Re}^{(1)}\cdot\mathrm{L}^{(1)}\cdot\mathrm{Pr}^{(1)}}{\mathrm{Nu}^{(1)}}=\frac{\mathrm{Re}^{(2)}\cdot\mathrm{L}^{(2)}\cdot\mathrm{Pr}^{(2)}}{\mathrm{Nu}^{(2)}} \qquad (8)$$

sau:

$$\frac{\mathrm{Re}\cdot\mathrm{L}\cdot\mathrm{Pr}}{\mathrm{Nu}}=\text{idem}, \qquad (9)$$

ceea ce reprezintă acelaşi lucru. În ecuaţia (9) este ilustrată proprietatea fundamentală a straturilor fluidizate identice (similare) între ele — existenţa unui criteriu de similitudine care, pentru straturile fluidizate identice (similare) între ele îşi menţine una şi mereu aceeaşi valoare numerică.

Dacă se consideră numărul lui Péclet (criteriu de similitudine):

$$\mathrm{Pe}=\mathrm{Pr}\cdot\mathrm{Re}, \qquad (10)$$

atunci expresia (9) capătă următoarea formă:

$$\frac{\mathrm{Pe}\cdot\mathrm{L}}{\mathrm{Nu}}=\text{idem}. \qquad (11)$$

Folosindu-se expresiile de calcul ale criteriilor de similitudine, expresia (11) se poate scrie şi sub forma;

$$\frac{w_a\gamma_a C_a d_e}{\alpha H}=\text{idem}. \qquad (12)$$

*) A. Pavel Rev. Chim. nr. 4, 1964, p. 222.

A. Wohl şi O. Radu: **Contribuţii la calculul coloanelor de retificare. IV. Discuţie cu privire la posibilitatea de înlocuire a curbei de echilibru printr-o dreaptă, raportată la componentul mai puţin volatil.**

Atunci cînd componentul mai greu volatil reprezintă în amestecul binar o minoritate, este mai avantajos să se recurgă la curba $y_B - x_B$ (curba de echilibru raportată la componentul B, mai puţin volatil) [2].

Se face acelaşi raţionament ca şi în cazul curbei $y-x$. Formulele se pot deduce direct din cele precedente, corespunzătoare, înlocuind α prin $1/\alpha$.

Astfel avem:

$$(M_B)_0=\frac{\alpha(1-m)}{1-\alpha m}\left[1-(\alpha.m)^{n+1}\right]+(\alpha.m)^{n+1} \qquad (8)$$

sau:

$$(M_B)_0=\frac{\alpha}{1-R(\alpha-1)}\left[1-\left(\frac{\alpha R}{R+1}\right)^{n+1}\right]+\left(\frac{\alpha R}{R+1}\right)^{n+1}. \qquad (8')$$

În punctul $x_{B_0}=x_{BD}=1$ avem, evident, $(M_B)_1=1$.

Funcţia $M=g(x_{BD})$ poate fi reprezentată prin curbe de forma celor redate în figura 4.

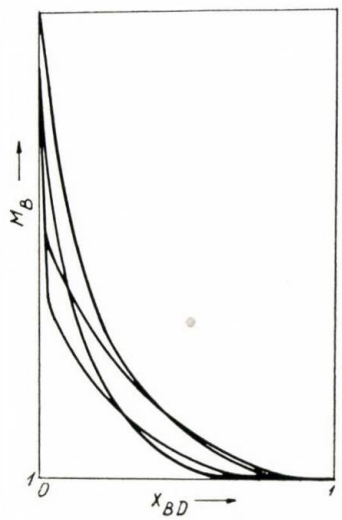


Fig. 4. Forma generală a curbelor $M_B = x_{B_0}/x_{BD} = D = g(x_{BD})$

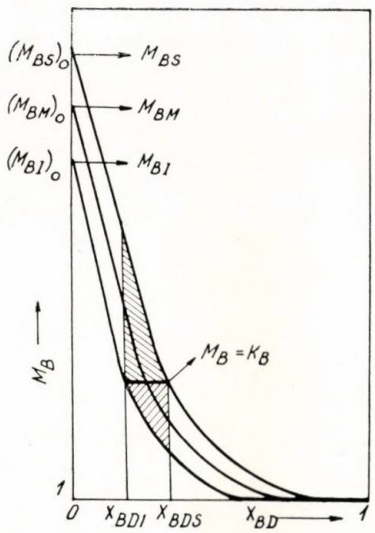


Fig. 5. Curbele reprezentative ale variației lui M_{BI}, M_{BS} și M_{BM} în funcție de x_{BD}.

Se poate demonstra că M_B crește o dată cu α, deci lui α_S îi corespunde M_{BS} lui α_I, M_{BI}, iar lui α_M, M_{BM}.

În figura 5 s-au redat curbele reprezentative ale variației lui M_{BI}, M_{BS} și M_{BM}, în funcție de x_{BD}.

Raportul constant $K_B = x_{P_0}/x_{BD}$, valabil în intervalul de «echivalență» (a curbei cu dreapta) între limitele M_{BI} și M_{BS} determinate de eroarea $|\Delta\alpha|$, care afectează valoarea lui α, este dat de relația:

$$K_B = (M_{BI})_{x_{BDI}} = (M_{BS})_{x_{BDS}} \tag{9}$$

El depinde prin urmare de x_{BD}.

Valorile $x_{BDS'}$, respectiv $x_{BDI'}$, pentru care avem: $(M_{BS})_{x_{BDS'}} > (M_{BI})_{x_{BDI'}}$, fac parte, bineînțeles, din domeniul de echivalență, cu condiția ca: $x_{BDS'} > x_{BDI'}$.

Dacă se consideră un interval $x_{BDI'} - x_{BDS}$ mai mic decît $x_{BDI} - x_{BDS}$, situația creată este de felul celei prezentate în figura 6.

Raționînd analog ca și în cazul componentului mai volatil, se găsește că raportul x_{B_0}/x_{BD} optim în intervalul $x_{BDI'} - x_{BDS}$ este:

$$K'_B = \frac{(M_{BM})_{x_{BDI'}} + (M_{BM})_{x_{BDS'}}}{2} \tag{10}$$

Formula (9) permite calculul lui K_B.

Determinarea lui x_{BDS} (din x_{BDI}) sau a lui x_{BDI} (din x_{BDS}) — R, α și n fiind cunoscute — este posibilă numai prin tatonări (sau eventual pe cale grafică), așa cum s-a menționat și în cazul curbei $y-x$.

Pentru ușurarea calculului, se poate recurge și aici la «metoda asimilării refluxului parțial cu cel total». Astfel, din ecuațiile (4) — (7) se obține, înlocuind α prin $1/\alpha$:

$$1/N_{BI} = 1/\alpha_1^{n_e+1}(1 - x'_{BD}) + x'_{BD} \tag{11a}$$

și:

$$1/N_{ES} = 1/\alpha_S^{n_e+1}(1 - x'_{BD}) + x'_{BD} \tag{11b}$$

Cînd $x'_{BD} = 0$, avem:

$$(N_{BI})_0 = \alpha_I^{n_e+1} \tag{12a}$$

respectiv:

$$(N_{ES})_0 = \alpha_S^{n_e+1}. \tag{12b}$$

Satisfacerea condiției exprimate prin formula (9) înseamnează aici (analog cu cazul impurității mai volatile):

$$K_B = (N_{BI})_{x_{BDI}} = (N_{BS})_{x_{BDS}}.$$

Prin intermediul ecuațiilor (11a) și (11b) se obține:

$$x'_{BDS} = \frac{\dfrac{\alpha_S^{n_e+1}}{(N_{BI})_{x'_{BDI}}} - 1}{\alpha_S^{n_e+1} - 1} \tag{13}$$

Cînd $x'_{BDI} = 0$, avem:

$$x'_{BDS} = \frac{\alpha_S^{n_e+1} - \alpha_I^{n_e+1}}{\alpha_I^{n_e+1}(\alpha_S^{n_e+1} - 1)} \tag{13'}$$

În mod analog se deduce:

$$x'_{BDI} = \frac{\dfrac{\alpha_I^{n_e+1}}{(N_{BS})_{x_{BDS}}}}{\alpha_I^{n_e+1} - 1} \tag{14}$$

Trebuie accentuat, însă, că, *în cazul curbei $y_B - x_B$ intervalul de echivalență calculat cu ajutorul formulelor deduse din ecuația refluxului total este mai larg decît cel rezultat din formula Smoker.*

Urmînd raționamentul aplicat la curba $y-x$, se ajunge la concluzia că domeniul de echivalență exprimat în diferența $x_{B_0S} - x_{P_0I}$ se lărgește tot cu creșterea lui $\Delta\alpha/\alpha$, R și n.

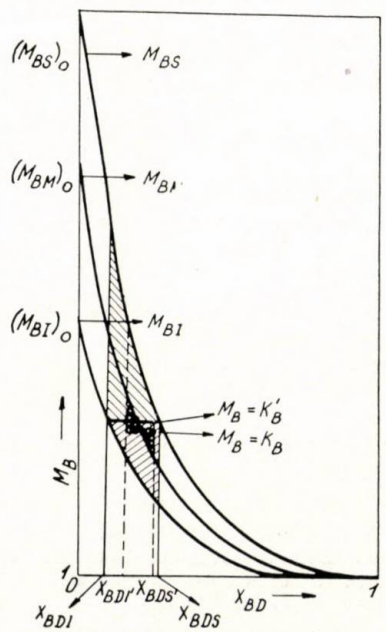


Fig. 6. Deducerea grafică a raportului $x_{B_0}/x_{BD} = K'$ optim între $x_{BDI'}$ și $x_{BDS'}$

Exemple de calcul

a) Se consideră sistemul $SiCl_4 - PCl_3$ [2] și se presupune α constant și egal cu $1{,}4 \pm 0{,}01$ (a_1), respectiv $1{,}4 \pm 0{,}1$ (a_2). Se cere să se calculeze intervalul maxim $0 - x_{BDS}$ în care raportul x_{P_0}/x_{BD} poate fi considerat constant între limitele de toleranță arătate.

Fie $R = 5$ și $n = 20$.

În cazul (a_1) avem;

$\alpha_S = 1{,}41$ și $\alpha_I = 1{,}39$.

Din ecuațiile (8′) și (9) se calculează (cu α_I):

$(M_{BI})_0 = 52{,}16 = K_B$

Pentru determinarea valorilor x_{BDS} și x_{BDI}, între care se poate admite un raport K_B constant, se scrie:

$(N_{BI})_0 = (M_{BI})_0$, adică $\alpha_I^{n_e+1} = 52{,}16$,

de unde $n_e + 1 = 12{,}01$.

Înlocuind n_e în ecuația (13′), se găsește:

$x'_{BDS} = 0{,}003088$.

Avem $x'_{B_0S} = K_B \cdot x'_{BDS} = 0{,}1606$.

După cum s-a menționat, x_{BDS} găsit pe această cale este mai mare decît cel «real», calculat din ecuația Smoker. Pentru a afla intervalul de echivalență «real», se încearcă o valoare mai mică decît x'_{BDS}, de exemplu $x_{BD} = 0{,}0028$ ($x_D = 0{,}9972$).

Folosind $\alpha_S = 1{,}41$, se calculează $x_0 = 0{,}8909$ sau $x_{B_0} = 0{,}1091$; de unde $(M_{ES})_{x_{BD}=0{,}0028} = 0{,}1091/0{,}0028 = 38{,}96 < (M_{BI})_0 = 52{,}16$, deci $x_{BD} = 0{,}0028$ este o valoare încă prea mare.

Se încearcă $x_{BD} = 0{,}0016$ ($x_D = 0{,}9984$) ($\alpha_S = 1{,}41$). Se calculează $x_0 = 0{,}8921$ sau $x_{B_0} = 0{,}1079$, de unde:

$(M_{BS})_{x_{BD}=0{,}0016} = 0{,}1079/0{,}0016 = 67{,}44 > (M_{BI})_0 = 52{,}16$.

Deci $x_{BD} = 0{,}0016$ se încadrează în domeniul de echivalență, acesta fiind cu ceva mai larg decît $0 - x_{B_0S} = 0{,}1079$, respectiv $0 - x_{BDS} = 0{,}0016$.

În cazul (a_2) avem:

$\alpha_S = 1{,}5$ și $\alpha_I = 1{,}3$.

Din ecuațiile corespunzătoare se calculează succesiv:

$(M_{BI})_0 = 16{,}61$;

$n_e + 1 = 10{,}71$;

$x'_{BDS} = 0{,}04787$;

$x'_{B_0S} = 0{,}7945$.

Din formula Smoker (cu $\alpha_S = 1{,}5$) rezultă pentru $x_{BD} = 0{,}04787$ ($x_D = 0{,}9521$); $x_0 = 0{,}3685$ sau $x_{B_0} = 0{,}6315$, de unde $(M_{BS})_{x_{BD}=0{,}04787} = 13{,}19 < (M_{BI})_0 = 16{,}61$, adică $x_{B_0} = 0{,}6315$ depășește puțin intervalul de echivalență.

Se încearcă $x_{BD} = 0{,}034$ ($x_D = 0{,}966$). Se obține $x_0 = 0{,}3823$ ($x_{B_0} = 0{,}6177$), de unde $(M_{BS})_{x_{BD}=0{,}034} = 18{,}12 > 16{,}61$.

Deci, intervalul de echivalență este ceva mai larg decît $0 - x_{B_0S} = 0{,}6177$.

b) Domeniul de echivalență minim, pentru cazul exemplului de la [2], se

Tabela 2

COMPARAREA UNOR REZULTATE CALCULATE CU K'_B (DEPENDENT DE x_{BD}) ŞI CU K_B (INDEPENDENT DE x_{BD} ÎN CAZUL SISTEMULUI $SiCl_4-PCl_3$ CONSIDERAT IDEAL, CU $\alpha = 1{,}4$, ÎN LIMITELE DE CONCENTRAŢIE $x_B = 0-0{,}01$ [2]

R	n	x_{B_0}*	$(M_{BM})_{x_{BD}} = x_{B_0}/x_{BD}$	K'_B**	D***	$\bar{x}'_{BD}$****	K_B*****	$\bar{x}_{BD}$******
1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	20	$x_{B_0I} = x^0_{B_0} = 1{,}8335.10^{-6}$	$(M_{BM})_{x_{BDI}} = 30{,}56$	30,56	90,75	$1{,}507.10^{-7}$	61,11	$7{,}718.10^{-8}$
5	20	$x_{B_0S} = x^f_{B_0} = 1{,}8335 \cdot 10$	$(M_{BM})_{x_{BDS}} = 30{,}56$					
5	60	$x_{B_0I} = x^0_{B_0} = 8{,}72 \cdot 10^{-4}$	$(M_{BM})_{x_{BDI}} = 1{,}453.10^4$	$1{,}442.10^4$	89,92	$1{,}552.10^{-7}$	$2{,}912.10^4$	$8{,}291.10^{-8}$
5	60	$x_{B_0S} = x^f_{B_0} = 8{,}586 \cdot 10^{-3}$	$(M_{BM})_{x_{BDS}} = 1{,}431.10^4$					
24	20	$x_{B_0I} = x^0_{B_0} = 3{,}1066 \cdot 10^{-5}$	$(M_{BM})_{x_{BDI}} = 517{,}76$	517,66	90,05	$1{,}5353.10^{-7}$	577,9	$1{,}311.10^{-7}$
24	20	$x_{B_0S} = x^f_{B_0} = 3{,}1053 \cdot 10^{-4}$	$(M_{BM})\,x_{BDS} = 517{,}55$					
24	30	$x_{B_0I} = x^0_{B_0} = 5{,}97.10^{-4}$	$(M_{BM})_{x_{BDI}} = 9{,}9504 \cdot 10^3$	9 420,7	89,44	$1{,}502.10^{-7}$	11 115	$1{,}335.10^{-7}$
24	30	$x_{B_0S} = x^f_{B_0} = 5{,}935 \cdot 10^{-3}$	$(M_{BM})_{x_{BDS}} = 9{,}891 \cdot 10^3$					

* Calculat după formula Smoker.
** Calculat după formula (10).
*** Calculat după formula (21) din [2], unde pentru K_B s-a înlocuit valoarea lui K'_B din coloana 5 a acestei tabele.
**** Calculat după formula (23) din [2], în care pentru D s-a luat valoarea din coloana 6 a acestei tabele; $\bar{x}'_{BD}$ = fracţiunea molară medie a componentului mai greu volatil în distilat, calculată din valoarea K'_B a raportului x_{B_0}/x_{BD}.
***** Calculat după formula (19) din [2].
****** Calculat după formula (23) din [2], cu valoarea lui D din coloana 6 şi x_{B_0}/x_{BD} din coloana 8 a acestei tabele; x_{BD} = fracţiunea molară medie a componentului mai greu volatil în distilat, calculată din valoarea K_B a raportului x_{B_0}/x_{BD}.

Notaţiile folosite sînt aceleaşi ca la partea a III-a, dar s-a adăugat indicele B peste tot, pentru a se sublinia referirea la componentul mai greu volatil.

calculează (conform celor stabilite anterior) pentru $R = 2{,}5$ şi $n = 32$.

Considerînd $\alpha = 1{,}4 \pm 0{,}1$, rezultă:

— Din (8′) : $(M_{BI})_0 = K'_B = 4{,}836$;

— din (12a) : $n_e + 1 = 6{,}009$;

— din (13′) : $x'_{BDS} = 0{,}1309$,

iar $x'_{B_0S} = 0{,}6328$.

Ştiind că x_{B_0S} calculat din formula Smoker este mai mic decît x'_{B_0S}, se va încerca valoarea $x_{BD} = 0{,}08$ ($x_D = 0{,}92$), care, înlocuită în ecuaţia Smoker, dă: $x_0 = 0{,}5943$ ($x_{B_0} = 0{,}4057$);

$(M_{BS})_{x_{BD}=0{,}08} = 5{,}072 > 4{,}836 = (M_{BI})_0$.

Prin urmare, intervalul «real» de echivalenţă se întinde de la 0 pînă la $x_{B_0S} \approx 0{,}41$. În acest interval se va putea găsi un raport x_{B_0}/x_{BD} constant optim pentru orice $R \geqslant 2{,}5$ şi $n \geqslant 32$.

c) Pentru a ilustra diferenţele dintre rezultatele calculului cu K_B independent de x_{BD} [2] şi cu K'_B, în tabela 2 se prezintă cîteva valori comparative. În toate cazurile s-a luat:

$$x_{BDI} = x^0_{BD} = 6 \cdot 10^{-8} \text{ şi } x_{BDS} = x^f_{BD} = 6 \cdot 10^{-7}$$

Concluzii

În primele două părţi ale acestei serii de comunicări [1, 2], s-au dedus ecuaţii relativ simple pentru calculul procesului de rectificare discontinuă, bazate pe condiţia menţinerii constante a raportului x_0/x_D (respectiv x_{B_0}/x_{BD}) pentru α, R şi n dat. Această condiţie este satisfăcută în cazul cînd curba de echilibru este asimilabilă cu o dreaptă. (Toate consideraţiile se referă la amestecuri binare, ideale şi cu α constant.)

În părţile a III-a [5] şi a IV-a s-a supus unui examen critic posibilitatea înlocuirii curbei de echilibru prin dreapta ei «echivalentă». S-a arătat că această substituire este admisibilă, în primul rînd, datorită faptului că valoarea lui α este afectată de erori (experimentale), care fac ca raportul x_0/x_D (respectiv x_{B_0}/x_{BD}) să varieze între anumite limite (superioară şi inferioară). În cursul acestor din urmă deducţii nu s-au mai dat ecuaţiile dreptelor «echivalente», ci doar ale raportului constant x_0/x_D (respectiv x_{B_0}/x_{BD}).

S-au expus metodele de determinare a intervalului de «echivalenţă» cel mai larg, adică a celor mai îndepărtate valori $x_{DI} < x_{DS}$ (respectiv $x_{BDI} < x_{BDS}$) între care este posibilă găsirea unui raport x_0/x_D (respectiv x_{B_0}/x_{BD}) constant între limitele precizate mai sus, precum şi a valorii optime a acestui raport pentru $x_{DI'} < x_{DS'}$ (respectiv $x_{BDI'} < x_{BDS'}$) dat ($x_{DI'} \geqslant x_{DI}$; $x_{DS'} \leqslant x_{DS}$; respectiv $x_{BDI'} \geqslant x_{BDI}$; $x_{BDS'} \leqslant x_{BDS}$).

Se compară cîteva rezultate obţinute după metoda anterioară (raportul x_0/x_D, respectiv x_{B_0}/x_{BD}, dependent numai de R, n şi α) cu cele calculaţe după actuala metodă (raportul amintit dependent şi de compoziţia distilatului). Se ajunge la concluzia că, în unele cazuri, eroarea introdusă prin neluarea în consideraţie a variaţiei raportului cu compoziţia distilatului poate fi semnificativă. Ca o regulă generală se poate enunţa faptul că asimilarea curbei cu tangenta ei în origine (metoda anterioară) atribuie coloanei de rectificare o putere de separare mai mare decît cea reală, chiar pentru valori foarte mici ale lui x_0 şi x_D, respectiv x_{B_0} şi x_{BD}.

Bibliografie

1. Wohl, A. În Rev. Chim., **13**, nr. 6, iun. 1962, p. 351–355.
2. Wohl, A. În Rev. Chim., **14**, nr. 3, febr. 1963, p. 90–94.
3. Thomson, G. W. şi Beatty, H. A. În: Ind. Eng. Chem., **34**, nr. 9, sept. 1942, p. 1 124–1 130.
4. * * * Technique of organic chemistry. Vol. IV: Distillation. Arnold Weissberger. Ed. Interscience Publishers, Inc. New York, 1951.
5. Wohl, A. şi Radu, O. În: Rev. Chim., **14**, nr. 11–12, noiemb.–dec. 1963, p. 669.

D. Ceauşescu: **Un dispozitiv simplu de pipetare fără aspirare cu gura.**

Manipularea lichidelor care degajă vapori toxici sau corosivi sau a lichidelor infectate cu agenţi patogeni impune a se evita aspirarea cu gura la pipetare.

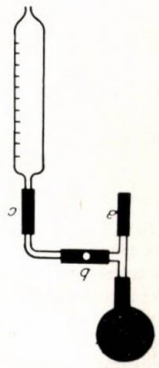


Fig. 1.

Cu toate că s-au propus o serie de dispozitive în acest scop, ele sînt considerate ca nesatisfăcătoare [1,2]. Unele sînt prea scumpe, în general sînt complicate, şi mai întotdeauna funcţionează defectuos. Relativ recent [3] a fost propus un dispozitiv destul de simplu, bazat pe folosirea unei peţe de cauciuc şi a unei garnituri speciale de cauciuc, a cărei construcţie şi alcătuire interioară nu sînt prezentate.

În cele de faţă se descrie un dispozitiv foarte simplu (fig. 1), care nu necesită nici o piesă special construită. Este alcătuit dintr-un tub de sticlă în formă de T, trei tuburi scurte de cauciuc, o bilă de sticlă obturatoare, o pară de cauciuc de mărime corespunzătoare (la nevoie un piriform). Pentru funcţionare se apasă para de cauciuc cu mîna dreaptă, apoi se strînge cu două degete ale mîinii stîngi tubul de cauciuc *a*. Se introduce vîrful pipetei în lichidul de aspirat, şi apoi se apasă încet tubul de cauciuc *b* în dreptul bilei obturatoare pînă se aspiră suficient lichid, cînd se întrerupe apăsarea. Se dă drumul tubului de cauciuc *a*. Se manevrează lichidul din pipetă apăsînd tubul de cauciuc *b* în dreptul bilei obturatoare, întîi pentru aducerea la nul, apoi pentru pipetare.

Dispozitivul se poate utiliza la pipete de diferite mărimi, schimbarea pipetelor făcîndu-se uşor prin intermediul tubului de cauciuc *c*.

1. Büttner, H. În: Dtsch. Med. Wschr. **38**, 1961, p. 1 833.
2. Fenner, O. În: Münch. Med. Wschr. **104**, 1962, p. 2 011.
3. Kotrba, W. În: Münch. Med. Wschr. **13**, 1963, p. 688.

W. H. Unterman şi T. Pacular: **Dozarea spectrofotometrică a Osmaronului din unguentul Osmatin.**

Unguentul Osmatin pentru uz veterinar, produs al Fabricii de antibiotice-Iaşi, este folosit în prevenirea infecţiilor mamare transmise prin mîinile mulgătorilor. Ca substanţă activă, unguentul Osmatin conţine Osmaron B, în proporţie de 0,6%. Din punct de vedere chimic Osmaronul este un amestec de benzoaţi ai aminelor alifatice cu greutate moleculară mare, în care predomină benzoaţii de dodecil şi tetradecilamoniu [1].

Tabela 1

Nr. crt.	Cîntărit Osmaron, % gr	Găsit, % gr	Diferenţă, %
1	4,30	4,40	+0,1
2	2,90	2,80	−0,1
3	3,15	2,95	−0,2
4	0,60	0,59	−0,01
5	0,60	0,595	−0,005
6	0,60*	0,52	−0,08

* Produs industrial.

În literatura de specialitate nu sînt descrise metode de analiză a acestui produs, iar determinarea indicelui de iod folosită în prezent este nespecifică, putînd fi afectată de prezenţa eventuală a unor impurităţi. Cercetările autorilor asupra absorbţiei spectrale a Osmaronului în domeniul ultraviolet au dus la stabilirea unei metode de dozare care a fost aplicată cu rezultate bune la analiza unguentului Osmatin.

Partea experimentală

Osmaronul, dizolvat în etilenglicol, prezintă în ultraviolet un maxim caracteristic, accentuat, la lungimea de undă $\lambda = 272$ mμ (fig. 1). În etilenglicol, însă, pe lîngă Osmaron se dizolvă şi unele impurităţi din vaselina folosită la prepararea unguentului, care prezintă o oarecare absorbţie în ultraviolet (absorbţia impurităţilor în regiunea respectivă din spectru este liniară). De aceea este necesară corectarea absorbţiei datorită acestor impurităţi.

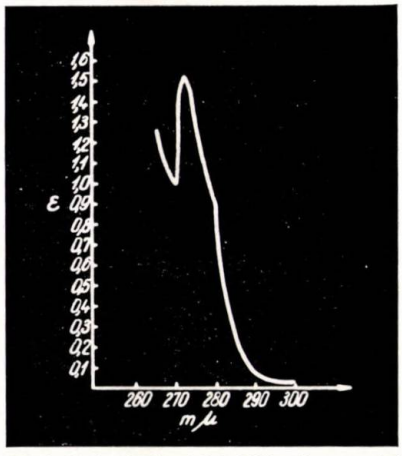


Fig. 1. Curba de absorbţie în U.V. a Osmaronului (spectrofotometru CØ4, cuvele de cuarţ 1 cm, $c = 0{,}87$ mg/ml).

Modul de lucru

Stabilirea curbei-etalon. Se cîntăresc cu precizie circa 30 mg Osmaron pur (o picătură), se aduc într-un balon cotat de 25 ml cu etilenglicol p. a., completînd cu solvent pur la semn. Din soluţia obţinută se introduc în eprubete gradate succesiv cîte 1, 2, 3, 4, 5 ml, se completează la semn (10 ml) cu etilenglicol p.a. Se măsoară extincţia acestor probe la spectrofotometru la $\lambda = 272$ mμ, folosind cuve de cuarţ de 1 cm grosime şi lichid de compensaţie etilenglicol p.a.

[1] The Merck Index, 1960, ed. 7-a, p. 759 (Rahway, S.U.A. Merck & Co., Inc).

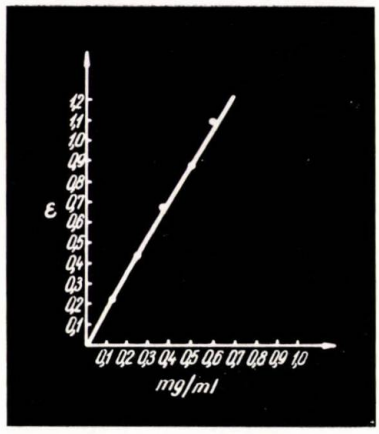


Fig. 2. Curba-etalon.

Rezultatele obţinute se înscriu grafic (fig. 2). Legea Lambert-Beer este respectată pînă la concentraţii de 0,7 mg Osmaron în soluţia spectrofotometrată. Curba-etalon va fi verificată o dată cu schimbarea lotului de etilenglicol folosit.

Dozarea Osmaronului din unguent. Se cîntăreşte la balanţa analitică circa 1 g unguent Osmatin, se adaugă 15 ml etilenglicol p. a. Se menţine pe baia de apă (temperatura apei 50—60°C), agitînd periodic, timp de 5 min. După răcire în curent de apă se filtrează la vid, colectînd extractul într-o eprubetă plasată în interiorul flaconului de filtrare la vid. Se repetă extracţia reziduului de pe filtru în aceleaşi condiţii cu 10 ml etilenglicol. Filtratele reunite se aduc la un volum de 25 ml cu etilenglicol p.a. Din soluţia obţinută 1 ml se diluează cu 9 ml etilenglicol. Se măsoară extincţia la 272 mμ faţă de etilenglicol pur ca lichid de compensţie.

Martor. O cantitate de vaselină pură egală cu greutatea probei de unguent luat în analiză se tratează cu etilenglicol în aceleaşi condiţii ca şi proba propriu-zisă (vaselina pură trebuie să fie din lotul care a fost folosit pentru fabricarea unguentului, întrucît se constată că procentul de impurităţi solubile în etilenglicol variază de la un lot la altul). Valoarea extincţiei obţinute se scade din aceea a probei propriu-zise.

Din diferenţa obţinută se citeşte pe curba-etalon conţinutul de Osmaron din unguentul analizat cu ajutorul formulei:

$$C = \frac{a \cdot 250 \cdot 100}{1\,000 \cdot g} = 25\,\frac{a}{g}$$

în care:

C este Osmaron în unguentul analizat, gr%;
a — concentraţia găsită pe curba-etalon, mg/ml;
g — unguent luat în analiză, g.

Această metodă a fost verificată prin analiza unor probe de unguent Osmatin preparate în laborator avînd diferite cantităţi cunoscute de Osmaron. În tabela 1 sînt redate cîteva dintre rezultatele obţinute.

Metoda descrisă este simplă, rapidă (durata unei analize este de circa 30 min) şi suficient de precisă. După cum s-a arătat, necesită însă pentru efectuarea corecţiei excipient din lotul de materie primă folosit la prepararea unguentului.

Fabrica de antibiltice — Iaşi, serviciul cercetări

Intrat în redacţie la 8.05.1964.

Știri din întreprinderi

Tehnologii moderne în industria metalelor neferoase

La Copșa Mică se află în curs de construcție, pentru metalurgia plumbului și zincului, o instalație pentru prelucrarea concomitentă a concentratelor de zinc și plumb, cu obținerea plumbului și zincului pe aceeași instalație. Aici, randamentul de extracție al zincului metal va crește la circa 90% față de 80–83% cît s-a realizat pînă în prezent; productivitatea muncii va fi de 145 t metal/muncitor/an, față de 25 t metal/muncitor/an în instalațiile existente.

★

La Baia Mare se construiește noua uzină pentru metalurgia cuprului, în care prelucrarea șarjei de concentrate cuproase, în amestec cu fondanți, se face la un cuptor de topire în suspensie. Față de tehnologia actuală aplicată în uzină, cele trei operații de prelucrare, de prăjire, de aglomerare și de topire cu ccos a concentratelor de cupru și aurifere se reduc la o singură operație, topirea în suspensie, cu obținerea cuprului sub formă de mată și recuperarea sulfului pentru fabricarea acidului sulfuric. Randamentul de extracție al cuprului, la faza de topire, va fi de circa 95%, procesul decurgînd într-o instalație cu un înalt grad de mecanizare și automatizare.

Valorificarea sulfului din concentrate va atinge 94% față de 60–65% realizat pe instalațiile vechi; productivitatea muncii, exprimată în mii de lei producție/om/an, va crește la peste 900 mii lei, față de circa 200 mii lei în prezent, iar prețul de cost pe tona de cupru electrolitic va fi redus cu circa 25%.

★

Bauxitele romînești vor fi prelucrate în uzina de la Oradea, în vederea obținerii aluminei.

Alumina va fi supusă în continuare la electroliză la uzina din Slatina unde se va produce aluminiu metal.

Ridicarea indicilor de utilizare a agregatelor în industria chimică

La Uzina de superfosfat și acid sulfuric-Năvodari, mai buna folosire a liniei a II-a de acid sulfuric a dus, în primul semestru al acestui an, la depășirea indicelui de utilizare intensivă planificat, obținîndu-se 9,0691 t acid sulfuric monohidrat/t catalizator în 24 ore, față de 8,9037 t cît a fost planificat. Îmbunătățirea continuă a acestui indice a permis să se realizeze o depășire a capacității proiectate cu 10,3% și a productivității muncii cu 10,2%. De asemenea, indicele de utilizare a reactoarelor de la superfosfat simplu a crescut, realizîndu-se 2,186 P_2O_5/m^3 reactor în 24 ore, față de 2,102 planificat. Pe baza acestor realizări, uzina a livrat însemnate cantități de îngrășăminte peste plan.

★

La Uzina de fibre sintetice — Săvinești, la instalația de fire relon de titru mediu 40 den s-au obținut 0,036 t/ filieră/zi, în loc de 0,029 t/filieră/zi, din proiect, iar la cea de fibre relon tip lînă, 0,144 t/filieră/zi, în loc de 0, 122 t/filieră/zi, prevăzut în proiect. Rezultate asemănătoare au obținut și colectivele ce deservesc instalațiile de detexan și hexacloran de la Uzinele chimice-Turda. La secția de detexan, de pildă, s-a realizat un indice de utilizare de 1,058t/zi/instalație, comparativ cu 0,99 t/zi/instalație, prevăzut în proiect, iar la secția de hexacloran, 0,93 t/zi/instalație, în loc de 0,8 t/zi/instlație, prevăzut în proiect.

★

La instalația de electroliză prin celule cu diafragmă, la Combinatul chimic-Borzești, o dată cu atingerea capacității prevăzute în proiect s-a realizat și o îmbunătățire a calității sodei caustice, ea ajungînd la o concentrație constantă de circa 98%, față de 92,5% cît prevedea proiectul pentru acest procedeu.

★

La uzinele chimice « Victoria » - Florești, ca urmare a realizării sarcinilor prevăzute în planul de măsuri tehnico-organizatorice, îmbunătățirii organizării producției și a muncii și ridicării nivelului profesional al muncitorilor și tehnicienilor, producția de anvelope ATA realizată în primul semestru al acestui an prezintă o creștere de 13% față de cea planificată. De asemenea, la Fabrica „Chimica"-Timișoara, ca urmare a unei mai bune folosiri a capacității de producție, s-a obținut o depășire cu 6% a producției de detergenți sintetici exprimați în 20% substanță activă.

★

La fabrica « Terapia » din Cluj, colectivul secției cloramfenicol, intrată în producție în a doua jumătate a anului 1963, a acordat o deosebită atenție atingerii capacității prevăzute în proiect. Ca urmare a însușirii temeinice a procesului de producție, parametrii de capacitate prevăzuți în etapa finală a proiectului au fost atinși încă în cursul semestrului I/1964. Prin aplicarea unor măsuri tehnico-organizatorice (folosirea mai rațională a utilajelor; eliminarea strangulării existente la anumite faze prin redistribuirea unor utilaje disponibile de la secția de HIN: perfecționarea tehnologiei de fabricație la fazele de izonitrozare, oximare și acetilare, ceea ce duce la o mărire a randamentului cu circa 10% etc.), începînd cu luna august 1964 capacitatea de producție a crescut cu circa 50% față de proiect.

★

Topitorii-rafinatori de la convertizoarele din cadrul Combinatului chimico-metalurgic din Baia-Mare, pe lîngă depășirea planului de producție, au mărit randamentul de cupru din prima extracție la 72 față de 70% cît a fost planificat, iar cei de la uzina « 1 Mai » — Firiza, printr-o conducere atentă a procesului tehnologic, au reușit să reducă procentul de cupru în zgure la prima extracție la 2,3 față de 3% planificat. De asemenea, colectivele de la cuptoarele de topire Water-Jacket de la Combinatul chimico-metalurgic din Baia-Mare au obținut o creștere a conținutului de produse miniere în șarjă de la 50 la 50,5%, reducînd totodată și conținutul de metale în zgură: la plumb de la 2 la 1,5%, iar la cupru de la 0,7 planificat la 0,5%.

Asimilări de produse noi la fabrica „Transilvania"—Oradea

Inginerii și tehnicienii fabricii s-au preocupat continuu de executarea șarjelor experimentale cu vopsele și emailuri pe bază de rășini melaminice. S-au elaborat de asemenea procesele de fabricație pentru o serie de pigmenți, ca: fosfat de crom, fosfat de zinc, roșu și oranj de molibden. S-au experimentat șarjele de laborator ale emailurilor perclorvinilice, urmărindu-se totodată și comportarea lor. La fel s-au elaborat un chit de șpaclu pe bază de lac alchidic și un grund alchidic de umplut porii pe bază de galben de crom.

Creșterea volumului de export de produse chimice romînești

Pentru anul 1965 se prevede o creștere a volumului valoric de produse chimice romînești la export cu circa 46% față de anul 1964. Între produsele care arată o creștere mai însemnată se pot cita: policlorura de vinil, care crește de 4,5 ori, și metanolul, care crește de 2,4 ori. Grupa de îngrășăminte azotoase, care a cuprins în 1964 numai uree, se va îmbogăți în anul 1965 cu sulfatul și azotatul de amoniu, iar volumul cantitativ de îngrășăminte azotoase pentru export crește de peste 16 ori în 1965 de față 1964.

Între produsele chimice care apar la export pentru prima dată în anul 1965 se mai pot cita: polietenă în granule, binecunoscut material plastic cu multiple posibilități de întrebuințare, perclorvinil, rășină sintetică folosită în producția de lacuri și adezivi, și tricloretenă, solvent clorurat neinflamabil.

Cauciuc regenerat

Cauciucul regenerat se pune la dispoziția exportului de către Combinatul de cauciuc Jilava — București, care îl obține

din anvelope integrale şi camere auto uzate, prin metoda neutro-apoasă. Se oferă la export tipurile de cauciuc regenerat negru RA, obţinut din anvelope integrale (bandă de rulare şi carcasă) şi RC, obţinut din camere auto.

În cadrul contractului pentru livrarea a 200 t cauciuc regenerat romînesc firmei Alckook din Anglia, s-a încărcat recent la Constanţa primul lot cu destinaţia Liverpool.

Medicamente

În cursul lunii august au început expedierile în U.R.S.S. a unei serii de medicamente romîneşti, care se livrează pentru prima dată în această ţară. Lista acestor medicamente cuprinde între altele peste 7 500 cutii calciu gluconic în fiole, peste 1 000 kg calciu gluconic substanţă şi 100 000 flacoane cloramfenicol.

★

Elveţia, ţară cunoscută ca importantă producătoare de medicamente, a devenit clientă pentru o serie de medicamente romîneşti. În cursul lunilor iulie şi august s-au contractat în această ţară: 1 t streptomicină, 40 t acid salicilic, 30 t benzoat de sodiu şi cîte 50 t acid salicilic şi benzoat de sodiu. Expedierile de medicamente romîneşti în Elveţia în luna august au cuprins, între altele, 15 t benzoat de sodiu şi 20 t acid salicilic.

Alte livrări de medicamente romîneşti pe luna august au cuprins acid salicilic farmaceutic în R. P. Ungară şi benzoat de sodiu în R. S. F. Iugoslavia.

Produse sodice

Piaţa Argentinei este o importantă consumatoare de produse sodice romîneşti şi în special sodă calcinată. În cursul lunilor iulie şi august s-au realizat noi contracte pentru livrări de produse sodice romîneşti în Argentina. Astfel au fost încheiate contracte care însumează circa 16 000 t sodă calcinată şi circa 100 t bicarbonat de sodiu: se duc tratative pentru angajarea altor 125 t din aceeaşi marfă.

★

În luna iulie a fost încheiat un contract pentru livrarea a circa 100 t sodă caustică în Siria. De asemenea, în cadrul tîrgului internaţional din acest an de la Izmir — Turcia a fost vîndută o cantitate de peste 250 t sodă caustică romînească.

Fluosilicat de sodiu

În ultimul timp Anglia a devenit o clientă însemnată pentru fluosilicatul de sodiu romînesc, produs pus la dispoziţia exportului de Uzina de superfosfaţi şi acid sulfuric-Năvodari şi de Uzina de îngrăşăminte chimice-Valea Călugărească.

★

Firma R.E. Frantz din Londra a majorat recent comanda sa de 150 t din această marfă la 300 t, iar firma Chas Page Londra a transmis o comandă nouă de 60 t fluosilicat de sodiu.

Clor

Intrarea în producţie a noii instalaţii de electroliză cu catod de mercur din cadrul Combinatului chimic-Borzeşti a permis apariţia la export de cantităţi sporite de clor şi sodă caustică. Pe această bază a fost posibil a se majora contractul de 1 000 t clor lichid cu R.D.G. cu încă circa 1 000 t din acelaşi produs.

Produse chimice romîneşti la tîrgurile şi expoziţiile internaţionale

În anul 1964 produsele chimice romîneşti au fost expuse la nouă tîrguri şi expoziţii internaţionale: Tripoli (Libia)), Casablanca (Maroc), Osaka (Japonia), Izmir (Turcia), Viena (Austria), Helsinki, (Finlanda), Tunis, Algeria, Montevideo (Uruguay). Exponatele s-au bucurat de o bună apreciere din partea vizitatorilor care au arătat interes pentru achiziţionarea produselor chimice romîneşti. Un interes deosebit au stîrnit produsele sodice, coloranţii, antibioticele, carbidul, cauciucul sintetic şi medicamentul GEROVITAL H3.

Pentru anul 1965 este prevăzută prezenţa produselor chimice romîneşti la următoarele tîrguri şi expoziţii internaţionale: Montevideo (Uruguay), Accra (Ghana), Izmir (Turcia), Damasc (Siria). Salonic (Grecia), Viena (Austria), Zagreb (R.S.F. Iugoslavia), Pekin şi Shanghai (R.P. Chineză).

Noi produse chimice puse la dispoziţia exportului de industria republicană

În al doilea semestru al acestui an apar noi produse chimice romîneşti la export. Alături de clorură de metilen, care se exportă de mai mult timp, apar la export alţi doi solvenţi cloruraţi neinflamabili: tricloretilenă şi cloroform tehnic. Ambele produse se fabrică de către Combinatul chimic-Borzeşti. Acelaşi combinat pune acum la dispoziţia exportului şi clorură de metil, produs ce se foloseşte ca agent frigorific şi ca materie primă pentru diverse sinteze organice.

Între celelalte noi produse apărute la export citãm: formaldehida fabricată de Combinatul chimic-Victoria, tripolifosfatul de sodiu fabricat de Fabrica de îngrăşăminte-Valea Călugărească. În sfîrşit, mai menţionăm noul tip de negru de fum, de tambur, Carbonex, fabricat de către uzinele CARBOSIN din Copşa Mică. Denumirea Carbonex a fost înregistrată internaţional la Berna ca marcă de fabrică şi de comerţ.

Noi produse chimice puse la dispoziţia exportului de către industria locală

O delegaţie formată din specialişti din comerţul exterior a vizitat recent întreprinderile de industrie locală din regiunile Argeş, Ploieşti, Oltenia, Bucureşti, precum şi din oraşul Bucureşti pentru valorificarea unor produse la export.

Întreprinderile de industrie locală vizitate au arătat că ar întrevedea posibilitatea de a livra la export produse chimice în valoare de circa 9 000 000 lei-valută, din care circa 2 500 000 lei-valută încă în acest an şi circa 6 500 000 lei-valută anul viitor.

Printre noile produse care s-ar putea lua în consideraţie se pot cita: anhidridă cromică, praf de scoici (adaos pentru furajul animalelor), apastop (produs pentru impermeabilizarea betoanelor), încărcături cu spumă chimică pentru stingătoare de incendiu, chit alb, chit roşu, lichid de frînă, carbonat de calciu precipitat şi altele.

Cronica

Simpozion internaţional asupra aliajelor rezistente la căldură

Institutul de cercetări siderurgice al R.S. Cehoslovace a organizat între 3 şi 5 septembrie 1964 la Praga un Simpozion internaţional asupra aliajelor rezistente la căldură.

Simpozionul s-a ocupat de probleme de metalurgie fizică, de proprietăţile aliajelor, de metode moderne de elaborare şi preparare a oţelurilor slab aliate rezistente la căldură, de oţeluri cu 12% Cr, de oţeluri austenitice rezistente la căldură şi de aliaje speciale.

Congresul mondial de fizică nucleară

Între 5 şi 8 iulie 1964 a avut loc la Paris Congresul mondial de fizică nucleară sub auspicile UNESCO, la care au participat 900 de oameni de ştiinţă din 35 ţări.

Lucrările congresului au fost prilejuite de aniversarea a 30 de ani de la descoperirea de către Irène şi Frederic Joliot Curie a radioactivităţii artificiale.

În timpul lucrărilor congresului, oamenii de ştiinţă au făcut un schimb de păreri asupra stadiului cercetărilor ştiinţifice în domeniul fizicii nucleare şi au examinat perspectivele colaborării lor internaţionale.

După încheierea lucrărilor conferinţei, la sediul UNESCO a avut loc o conferinţă de presă în cadrul căreia au luat cuvîntul numeroşi participanţi la congres, care au expus rezultatele dezbaterii ştiinţifice internaţionale în domeniul fizicii nucleare.

Primul Congres internaţional privind dozarea radiaţiilor provenite din surse externe

Între 23 şi 27 noiembrie 1964 a avut loc la Paris primul Congres internaţional privind dozarea radiaţiilor provenite din surse externe, organizat de secţia franceză a Asociaţiei internaţionale de fizica solidului şi de Asociaţia franceză a inginerilor de radio-protecţie.

Congresul va discuta probleme legate de măsurarea cu înaltă precizie a radiaţiilor segmentare sau generale produse de surse externe şi posedînd o energie de aproximativ 15 MeV.

Cu ocazia congresului se va deschide la Paris o expoziţie de aparate de măsură şi control pentru dozarea radiaţiilor provenite din surse externe.

Al VII-lea Congres internațional al sticlei

Între 28 iunie și 13 iulie 1965 va avea loc la Bruxelles al VII-lea Congres internațional al sticlei.

Lucrările congresului se vor desfășura în cadrul a două secțiuni:

— știință și tehnică;

— artă și istorie.

În cadrul secțiunii știință și tehnică se vor aborda următoarele probleme: proprietățile optice ale sticlei, chimia și fizica suprafețelor, structuri interne, fuziunea și afinarea, metode de prelucrare, control de calitate, proprietăți legate de aplicațiile sticlei, sticle noi și proprietățile lor.

Paralel cu lucrările congresului la Charleroi se va deschide expoziția «Sticla — mîine» care va ilustra aplicațiile recente și de perspectivă ale sticlei.

Simpozion internațional de inginerie chimică

La 29 septembrie 1965 se deschide la Londra Simpozionul internațional de inginerie chimică pentru țările în curs de dezvoltare.

Congresul va analiza probleme de inginerie chimică în domeniile: produse chimice grele, produse pure, coloranți, petrochimie și carbochimie, uleiuri, grăsimi, ceruri, săpunuri, fibre sintetice, hîrtie și celuloză, materiale plastice, produse de origine animală și vegetală, produse alimentare, siderurgice și metalurgie neferoasă.

Conferința internațională de chimie coordinativă

Între 7 și 11 septembrie 1964 a avut loc la Viena a VIII-a conferință internațională de chimie coordinativă, la care au fost expuse o serie de conferințe plenare interesante: P. Hartmann (Frankfurt/M): Teoria ionilor complecși și fundamentarea ei fizică; J. Lewis (Manchester): Interacțiunile metal-metal în compușii de coordinație; E. L. Muetterties: Chelați cationici tetraedrici și octaedrici ai grupelor principale de elemente; F. G. A. Stone (Bristol): Compușii organometalici în dezvoltarea chimiei coordinative; J. A. Sînkin (Moscova): Natura legăturii moleculelor de apă în cristalohidrați și clatrați; A. A. Vlcek (Praga): Produșii intermediari ai electroreducerii complecșilor metalelor de tranziție.

În afară de aceasta s-au mai prezentat circa 150 de comunicări în trei secții paralele, care au fost urmate de discuții.

La conferință au participat 600 chimiști și fizicieni chimiști din peste 30 de țări.

Țara noastră a fost reprezentată la Conferința internațională de chimie coordinativă de academicienii: I. Murgulescu, R. Ripan și C. Drăgulescu, prof. P. Spacu, membru corespondent al Acad. R.P.R. și conf. univ. T. Oncescu.

Zilele internaționale ale cobaltului

Între 9 și 11 iunie 1964 a avut loc la Bruxelles Simpozionul «Zilele internaționale ale cobaltului», organizat de Centrul de cercetări metalurgice și de Centrul de cercetări pentru cobalt din Belgia.

Simpozionul a tratat următoarele teme:

— studii fundamentale în domeniul cobaltului;

— materiale magnetice;

— aliaje rezistente la temperaturi înalte;

— obținerea cobaltului ductil;

— oțeluri și aliaje de înaltă rezistență.

Al X-lea Congres internațional pentru studiul tratamentelor termice

Între 16 și 19 iunie 1964 a avut loc la Paris al X-lea Congres internațional pentru studiul tratamentelor termice.

În cadrul congresului s-au discutat următoarele probleme:

— influența diverșilor factori analitici și structurali asupra eficacității tratamentelor termice a oțelurilor și aliajelor;

— tratamentele termice ale pieselor sinterizate (cementare, nitrurare, carbonitrurare).

Congresul internațional de știința solului

Între 31 august și 9 septembrie a avut loc la București al VIII-lea Congres internațional de știința solului. La lucrări au luat parte peste 1200 de oameni de știință din 66 de țări de pe toate continentele, precum și reprezentanți ai F.A.O., ai U.N.E.S.C.O. și ai Agenției internaționale pentru energia atomică.

În ședința festivă de deschidere, președintele Consiliului de Stat al R.P.R., Gheorghe Gheorghiu-Dej, a adresat în numele Consiliului de Stat și al Guvernului Republicii Populare Romîne o călduroasă urare de bun venit eminenților reprezentanți ai științei solului din lumea întreagă reuniți la acest important congres.

Vorbitorul a arătat că prin amploarea participării și prin însemnătatea problemelor în dezbatere, al VIII-lea Congres internațional de știința solului constituie o importantă manifestare științifică, o contribuție de seamă la progresul științei în interesul întregii omeniri.

Au luat apoi cuvîntul acad. prof. N. Cernescu, președintele Asociației internaționale de știința solului, acad. prof. Gh. Ionescu-Sișești, din partea oamenilor de știință din R.P. Romînă, prof. dr. R. Bradfield de la Universitatea din Ithaca — New York, fost președinte al Asociației internaționale de știința solului, și prof. dr. F.A. van Baren, secretarul general al Asociației internaționale de știința solului, care a prezentat darea de seamă asupra activității asociației în perioada anilor 1960—1964.

Ședința plenară din după amiaza zilei de 31 august a fost consacrată prezentării proiectului hărții mondiale a solurilor. În legătură cu acest proiect au prezentat referate: prof. dr. V. A. Kovda, directorul departamentului științelor naturale al U.N.E.S.C.O., dr. L. Bramao, șef al biroului de resurse mondiale ale solurilor — F.A.O., dr. R. Dudal, specialist F.A.O., prof. dr. F.A. van Baren, secretarul general al Asociației internaționale de știința solului.

În zilele următoare lucrările congresului s-au desfășurat în cadrul următoarelor șapte comisii de specialitate:

I. Fizica solului, prezidată de L.D. Baver, S.U.A.

II. Chimia solului, prezidată de W. Flaig, R.F. Germană.

III. Biologia solului, prezidată de H.L. Jensen, Danemarca.

IV. Fertilitatea solului și nutriția plantelor, prezidată de Y. Ishizuka, Japonia.

V. Geneza, clasificarea și cartografia solului, prezidată de G. Aubert, Franța.

VI. Tehnologia solului, prezidată de R.M. Hagan, S.U.A.

VII. Mineralogia solului, prezidată de T. Sado, Japonia.

★

În timpul congresului a fost organizată în marea sală a Palatului Republicii Populare Romîne o expoziție în care s-au prezentat exponate privind solurile, agricultura și silvicultura Republicii Populare Romîne, precum și hărți, diagrame și publicații din Romînia, de la F.A.O., precum și din următoarele țări: Franța, Israel, Japonia, Maroc, Olanda, Portugalia, R.P. Bulgaria, R.D. Germană, R.F. Germană, Spania, S.U.A.

De asemenea, cu prilejul congresului participanții au vizitat Parcul dendrologic de la Snagov, Institutul de cercetări pentru cereale și plante industriale de la Fundulea, Institutul central de cercetări agricole din București, diverse cîmpuri experimentale, ferme și gospodării agricole.

Atît discuțiile purtate pe marginea comunicărilor cît și cele purtate cu prilejul vizitelor făcute la institutele de cercetări și pe cîmpurile de cultură au prilejuit participanților la congres — personalități proeminente ale științei solului de pe toate continentele — schimburi valoroase de informații științifice și de experiență, aducînd o contribuție importantă la dezvoltarea spiritului de înțelegere și colaborare internațională în interesul păcii și bunăstării popoarelor.

În ședința plenară de închidere s-a hotărît ca cel de-al IX-lea Congres internațional de știința solului să aibă loc în 1968 în Australia.

În numele tuturor participanților a luat cuvîntul cîte un vorbitor de pe fiecare continent, aducînd mulțumiri și recunoștință statului romîn pentru crearea condițiilor optime în care s-au desfășurat lucrările congresului și pentru posibilitățile oferite de a cunoaște realizările în domeniul științei, economiei, culturii și artei R.P. Romîne.

În numele comitetului de organizare a celui de-al VIII-lea Congres internațional de știința solului, prof. dr. I. Staicu a mulțumit pentru participarea largă a savanților din întreaga lume și pentru aportul adus la desfășurarea acestui congres la un înalt nivel științific.

Informaţii economice

Anglia a acordat R. S. Cehoslovace un credit pe termen de 10 ani pentru construirea unei uzine de îngrăşăminte chimice cu o capacitate de producţie de 300 t/zi.

★

R. P. Bulgaria a contractat cu o societate belgiană livrarea unei uzine de amoniac în valoare de 38,6 mil. dolari. Livrarea acestei uzine se efectuează în termen de 22 luni. Proiectarea instalaţiei este asigurată de o firmă britanică.

★

Firmele japoneze au negociat cu U.R.S.S. vînzarea către aceasta a 16 instalaţii, printre care figurează o uzină de caprolactamă cu o capacitate de producţie de 50 000 t/an şi o instalaţie de sulfat de amoniu cu o capacitate de producţie de 2 000 t/zi.

★

Grupul italian ENI a contractat recent cu Uniunea Sovietică livrarea către aceasta a unei instalaţii pentru fracţionarea hidrocarburilor inferioare în valoare de 7 mil. dolari. Uzina va fi construită în cursul anului 1965 şi va fi în întregime automatizată. Capacitatea de prelucrare a acestei instalaţii este de 500 mil. m^3/an.

★

O delegaţie a R. P. Chineze a dus tratative cu firme britanice pentru importul unor instalaţii petrochimice şi cu alte firme vest-europene în vederea importului unor instalaţii pentru polipropilenă şi fibre acrilice.

★

Pînă în anul 1957 necesităţile Japoniei în negru de fum au fost aproape integral acoperite prin import. În cei şase ani care au trecut, industria negrului de fum s-a dezvoltat în aşa măsură încît în momentul de faţă uzinele de negru de fum dispun de o capacitate de producţie de circa 100 000 t/an faţă de 75 000 t/an consum intern. Excedentul de negru de fum este exportat în principal în U.R.S.S. În ceea ce priveşte sortimentele, 90% din negrul de fum este produs în furnale şi folosit în industria anvelopelor. În ceea ce priveşte negrul de acetilenă, acesta este produs într-o singură instalaţie a cărei capacitate de producţie este de 3 000 t/an. O parte din negru de acetilenă produs este exportat în India, Birmania şi Filipine.

★

Prima uzină de cauciuc sintetic din Republica Sud-Africană a fost pusă în funcţiune anul acesta. Capacitatea de producţie a acestei uzine este de 30 000 t/an. Materiile prime necesare: butadiena, stirenul şi etilena sînt furnizate de o rafinărie.

★

Cerinţele crescînde de cauciuc sintetic au determinat pe fabricanţii englezi să hotărască creşterea capacităţilor de producţie în următorii doi ani cu circa 50%, astfel ca producţia de cauciuc sintetic a Angliei să atingă 170 000 t/an. În acest scop o uzină de polibutadienă din Scoţia îşi va mări capacitatea de producţie de la 11 000 la 32 000 t/an, iar în sudul Angliei va intra în funcţiune o nouă instalaţie pentru fabricarea cauciucului sintetic.

★

În Italia a fost pusă în funcţiune o nouă uzină de polistiren cu o capacitate de producţie de 12 000 t, cu posibilităţi de mărire la 18 000 t. Stirenul monomer necesar fabricaţiei va fi într-o primă etapă adus din S.U.A. cu ajutorul vaselor cisterne, urmînd ca într-o etapă viitoare să fie fabricat în Olanda şi transportat de acolo.

★

Instalaţia de fabricare a amoniacului pe care o livrează o firmă engleză R. P. Ungare, pentru a fi montată la uzina de îngrăşăminte chimice de la Barcika, va dispune de o capacitate de producţie de 450 t/zi. Instalaţia va cuprinde o secţie de reformare cu vapori a gazului natural prin procedeul I.C.I. care va produce 56 000 m^3/h azot şi hidrogen şi o secţie de sinteză a amoniacului.

★

Producţia de superfosfat de la Tarnobrzeg (R. P. Polonă) va atinge în acest an 240 000 t faţă de 131 000 t în anu l1962. Rocile fosfatice necesare sînt provenite în majoritate din U.R.S.S.

★

Producţia de hîrtie a R. P. Polone va creşte de la 640 000 t în anul 1960 la 825 000 t în anul 1965. Previziunile de perspectivă sînt de 1 275 000 t în 1970, respectiv de 2 615 000 t în anul 1980.

★

La Tarnobrzeg a fost pusă în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea acidului sulfuric cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an, care foloseşte ca materie primă deşeuri provenite din rafinarea sulfului brut, care conţine circa 40% sulf. O altă instalaţie cu o capacitate de producţie de 200 000 t se află în curs de construcţie.

★

La Kutine în Croaţia (R. S. F. Iugoslavia) a început construcţia unei uzine de îngrăşăminte chimice cu o capacitate de producţie de 425 000 t/an. La punerea în funcţiune, care se apreciază pentru anul 1966, această uzină va produce azotat de calciu şi de amoniu şi sulfat de amoniu. Ca materii prime pentru industria de azot se vor folosi gazele naturale din zăcămintele croate.

★

La Combinatul Ciukarna din R. S. F. Iugoslavia, care produce acid sulfuric, superfosfat, sulfat de zinc şi miniu de plumb, a început construirea unei instalaţii de fabricare a bioxidului de titan cu o capacitate de producţie de 10 000 t/an.

★

Uniunea Sovietică a comandat firmei japoneze « Toyo Engineering» o fabrică de uree cu o capacitate de producţie de 360 000 t anual. Valoarea tranzacţiei se cifrează la 9 mil. dolari. Contractul a fost încheiat pe baza unui credit pe termen lung. Fabrica va fi livrată în anii 1966—1967. Ea este prima fabrică completă achiziţionată de Uniunea Sovietică din Japonia.

★

În primul semestru al acestui an producţia principalelor produse chimice din U.R.S.S. a atins următorul nivel de producţie:

			% faţă de sem. I 1963
Îngrăşăminte minerale	mii t	11 648	124
Pesticide	mii t	39,6	146
Răşini sintetice şi materiale plastice	mii t	346	127
Hidroxid de sodiu	mii t	557	110
Carbonat de sodiu	mii t	1 342	109
Acid sulfuric	mii t	3 756	112
Anvelope auto	mil. buc.	12	109
Utilaje chimice	mil. ruble	161	115

În cursul semestrului I al anului 1964 au fost puse în funcţiune noi capacităţi de producţie de îngrăşăminte la Combinatul electrochimic Kirkiz, la Combinatul chimic Lisiciansk, la Uzina de superfosfat

Sumi, la combinatul nr. 18 Başkiria, produse chimice pentru protecţia plantelor la întreprinderile din regiunile Gorki şi Volgograd, fibre artificiale şi sintetice la Combinatul Balakovo şi la uzinele din Cernigov, Dangovpils şi Engels. La Combinatul chimic-Volga au fost puse în funcţiune primele trei instalaţii. De asemenea a crescut capacitatea de producţie la uzinele de aluminiu şi cupru

★

La uzina Niokenni din R. P. Ungară a fost pusă în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea siliconilor. În această instalaţie se vor fabrica materiale izolante, lubrifianţi, lacuri rezistente la temperaturi ridicate şi produse antispumante.

★

În R. P. Ungară, la uzinele chimice din Sajobahny a fost pusă în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea maselor poroase din poliuretani, cu o capacitate de producţie de 2 000 t/an. Materiile prime necesare sînt furnizate de o firmă britanică. Instalaţia menţionată este în întregime automatizată.

★

În U.R.S.S. se fabrică cauciuc pe bază de cloropren pe baza unui procedeu propriu. Acest elastomer este larg folosit la izolarea cablurilor submarine şi la confecţionarea benzilor transportoare. În vederea extinderii fabricaţiei acestui elastomer, firmele japoneze au oferit o instalaţie avînd o capacitate de 400 t/lună.

★

În R. S. Cehoslovacă a început producţia la nivel semiindustrial a unei fibre poliesterice pe bază de acid izoftalic denumită Velana. Conţinutul în acid izoftalic al acestui polimer poate varia între 2,5 şi 30%. La un conţinut de 30%, retracţia fibrei poate atinge 75%, în timp ce dacă conţinutul în acid izoftalic nu depăşeşte 10% fibra devine prea dură şi nu poate fi utilizată în industria textilă. Calculele economice legate de industrializarea acestei fibre au arătat că fabricaţia este avantajoasă.

★

Producţia de cauciuc sintetic a R. P. Polone are o vechime de cinci ani. În acest an la Combinatul de cauciuc sintetic de la Oswiecim este prevăzut a se realiza 38 000 t cauciuc sintetic butadienstirenic. În perspectivă se va trece la fabricarea cauciucului *cis*-polibutadienic. De asemenea se prevede o creştere a capacităţii de producţie la 45 000 t/an. În curînd butadiena necesară va fi livrată de Combinatul petrochimic din Plock.

★

Noua instalaţie de uree pusă în funcţiune la combinatul de la Kiedzierzyn (R. P. Polonă) va livra agriculturii poloneze în acest an 60 000 t cu un conţinut de azot de 46%. Tot în acest an se vor produce 3 500 t terilenă în noua instalaţie pusă în funcţiune la sfîrşitul anului trecut. La sfîrşitul acestui an va fi pusă în funcţiune la Lodz o fabrică de fibre acrilonitrilice. Materiile prime necesare industriei de fibre sintetice vor fi realizate după cum urmează: xilenul din benzină la rafinăria din Plock, acidul tereftalic la Blachownia, iar acrilonitrilul la Tarnow. Tot în anul acesta va fi pusă în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea polietilenei.

Industria de coloranţi va asimila în acest an 16 produse noi, iar cea de medicamente 26 de produse noi. Dintre medicamentele noi cele mai importante sînt de menţionat eritromicina şi viomicina, un mare sortiment de tetracicline injectabile, precum şi binazina, un medicament polonez original folosit la tulburările sistemului circulator.

★

Iniţiată ca o metodă de îmbunătăţire a calităţii motorinelor în ceea ce priveşte coborîrea punctului de congelare, metoda de deparafinare biologică pusă la punct în paralel de Esso Research şi Société Française des Pétroles BP a devenit, după doi ani de experimentări pe animale, o importantă sursă de proteine. Din punct de vedere economic este incontestabil că o sursă mai ieftină de carbon pentru proteine decît deşeuri petroliere nu poate fi găsită. Caracteristic pentru procedeul menţionat este faptul că microorganismul folosit consumă practic integral şi selectiv numai hidrocarburile *n*-parafinice, lăsînd intacte celelalte hidrocarburi din fracţiunile petroliere supuse fermentaţiei. În procesul de fermentaţie, dintr-o tonă de hidrocarburi parafinice 0,5 t sînt folosite de microorganism ca sursă de carbon pentru sinteza de proteine, lipide şi glucide, obţinîndu-se o tonă de masă uscată, iar 0,5 t parafine este metabolizată de celulele microorganismului la bioxid de carbon şi apă. Ca mediu de cultură în afară de parafine se folosesc compuşi anorganici cu azot, fosfor, potasiu şi alte microelemente, precum şi aer în timpul fermentaţiei. Compoziţia masei miceliene uscate obţinute este următoarea, ţinînd seama de faptul că consumul specific de parafină este 1:

Umiditate	7,03%
Substanţă uscată din care:	92,27%
Proteine	43,6%
Lipide	18,5%
Glucide	21,9%
Cenuşă	4,43%
Calciu	0,21%
Fosfor	1,25%
Potasiu	0,50%
Sodiu	0,06%

Această drojdie este foarte bogată în lisină şi treonină, aminoacizi esenţiali foarte necesari creşterii animalelor şi care sînt deficitari în proteinele vegetale. Conţinutul în lisină raportat la proteine este de 11,6% faţă de 6,8% cît este în proteinele din drojdia uscată, respectiv 8,7% în proteinele din lapte. Conţinutul în treonină este de 9,1% raportat la proteine, iar cel de arginină, histidină şi fenilalanină este de aproximativ 8% pentru fiecare. Conţinutul în metionină nu depăşeşte 1,2%, iar cel de leucină 7%. În afară de aminoacizi această drojdie este foarte bogată în vitaminele din grupul B, care sînt strict necesare în nutriţia animalelor şi folosite pînă acum ca adaos în nutriţie. Pe kilogram de substanţă s-au dozat 16 mg B_1, 75 mg B_2, 180—200 mg acid nicotinic, 150—192 acid pantotenic, 23 mg B_6 şi 0,11 mg B_{12}. Experimentările făcute pe animale în ultimii doi ani au confirmat că această drojdie este bine asimilată de către acestea. Toate aceste date permit să se întrevadă o largă industrializare a acestui procedeu pentru obţinerea unor cantităţi mari de proteine în vederea utilizării lor ca adaos în hrana păsărilor şi animalelor, iar conţinutul ridicat în aminoacizi de tipul lisinei, precum şi în vitamine din grupul B ridică problema în ce măsură în anii următori actualele instalaţii de sinteză sau biosinteză folosind ca materie primă glucoză pentru producerea separată a fiecărei substanţe active din cele enumerate mai sus va mai găsi consumatori în zootehnie la preţurile actuale faţă de preţul de revenire al aceloraşi substanţe obţinute prin deparafinare biologică. Considerînd preţul parafinei din motorină echivalent cu al motorinei, pe preţuri internaţionale o tonă de drojdie revine la circa 115 dolari, respectiv 280 dolari tona de proteine, preţ ce se situează cu circa 10% deasupra preţului făinii de peşte, exprimată de asemenea după conţinutul în proteine, şi inferior drojdiei furajere obţinute în industria celulozei.

Lipsa mondială de proteine care în momentul de faţă este apreciată la 3 mil. t anual (echivalentul a 15 mil. t carne slabă) se consideră că va putea fi compensată într-o mare măsură prin realizarea acestei drojdii, întrucît viteza de obţinere a proteinelor pe această cale este de 2 500 ori mai mare decît prin creşterea obişnuită a animalelor. Costul unei instalaţii de fermentaţie continuă, cu o capacitate de producţie de 16 400 t/an drojdie, este apreciat la 2,5 mil. dolari.

★

În comparaţie cu anul 1950, în anul acesta producţia industriei chimice poloneze este prevăzută a creşte de şapte ori. Pe sortimente creşterile cele mai mari sînt: de 30 de ori pentru sulf, materiale plastice şi produse farmaceutice, de 18 ori pentru clor, de 9 ori pentru amoniac, de 5 ori pentru fibre artificiale şi îngrăşăminte azotoase şi de 4 ori pentru acid sulfuric, sodă caustică şi carbonat de sodiu.

★

Unul dintre cele mai mari reactoare pentru fabricarea acidului fosforic a fost pus în funcţiune în Anglia. Acest reactor, de formă cilindrică-verticală, are diametrul de 5,5 m şi înălţimea de 12 m şi este prevăzut cu şapte agitatoare. Reactorul descris înlocuieşte sistemul folosit anterior de preparare a acidului fosforic prin atacul fosfaţilor cu acid sulfuric în cinci vase de reacţie. Reactorul este montat pe un schelet metalic de susţinere şi este confecţionat din oţel, protejat cu butil-cauciuc. În interior reactorul este căptuşit cu cărămizi din grafit chituite cu o răşină fenolformaldehidică. Greutatea totală a reactorului în funcţiune, inclusiv greutatea şarjei, depăşeşte 1 000 t.

Noutăţi tehnico ştiinţifice

Printre alimentele generatoare de colesterol figurează şi ouăle, cu toate calităţile lor nutritive deosebite.

Gălbenuşul de ou conţine circa 32% grăsimi, din care în medie 80% sînt acizi graşi saturaţi şi numai 20% acizi graşi nesaturaţi.

În Franţa s-a brevetat un procedeu de modificare a conţinutului de acizi graşi saturaţi din gălbenuş pentru a reduce pericolul provocat de creşterea colesterolului în sînge prin folosirea largă a acestui aliment. Procedeul constă din modificarea nutriţiei găinilor ouătoare în sensul folosirii ca adaos la hrana acestora a unei proporţii de 4% grăsimi nesaturate bogate în acid linoleic. Prin acest adaos, ouăle obţinute au un conţinut de acizi graşi saturaţi de numai 40% în loc de 80%, fapt ce reduce simţitor formarea colesterolului în sînge.

★

La Homberg, în R.F.G. s-a experimentat cu succes fabricarea unui detergent biodegradabil folosind ca materie primă parafine normale separate cu ajutorul ureei prin procedeul Edeleanu. Detergenţii obţinuţi sînt biodegradabili în proporţie de peste 90%.

★

Procedeul clasic de fabricare a zaharinei pornind de la toluen prin ortotoluensulfonamida prezintă dezavantajul că rezultă în paralel ca subprodus cantităţi importante de izomer para. Pentru a evita acest neajuns, în fabricarea zaharinei acum se pleacă de la acidul antranilic, care după diazotare şi cuplare cu un donor de sulf suferă o rearanjare moleculară şi o oxidare, şi apoi o amidare.

Prin acest procedeu se obţine zaharina bază care se purifică prin trecere pe cărbune. După acidificare se obţine zaharina acidă. Procedeul menţionat se pretează a fi realizat în proces continuu.

★

Neajunsurile provocate în S.U.A. de folosirea largă a detergenţilor nedegradabili pe cale biologică au luat asemenea proporţii încît în ultimii ani s-au extins cercetările în vederea găsirii unor noi detergenţi biodegradabili. Experienţele efectuate pe scară mică au dus la concluzia că alchilbenzensulfonaţii liniari sînt biodegradabili. Înainte de a se trece la industrializarea largă a acestor noi detergenţi, s-a experimentat într-o anumită regiune din statul Virginia folosirea numai a acestor detergenţi timp de două luni şi jumătate. Măsurătorile făcute în această perioadă în rîurile din regiunea în care a avut loc experienţa au dus la constatarea unei scăderi importante a concentraţiei de detergenţi în apa acestor rîuri. De asemenea în aceeaşi perioadă s-a constatat şi o reducere sensibilă a spumelor în instalaţiile de epurare a apelor reziduale din această regiune.

★

În Canada se construieşte o instalaţie semiindustrială pentru fabricarea acidului fosforic care urmează să fie pusă în funcţiune în toamna anului viitor. Această instalaţie este destinată experimentării unui nou procedeu de fabricare a acidului fosforic cu ajutorul acidului clorhidric. Se consideră că noul procedeu prezintă următoarele avantaje în comparaţie cu atacul fosfaţilor cu acid sulfuric:

— permite obţinerea acidului fosforic din roci fosfatice de concentraţii variabile;

— roca nu trebuie măcinată;

— timpul de atac este redus de la cîteva ore la mai puţin de o oră;

— procedeul implică un număr mai redus de filtrări şi concentrări.

Procedeul constă în atacul rocilor fosfatice cu o soluţie de acid clorhidric. Amestecul de reacţie este introdus într-un extractor în care extracţia acidului fosforic se face cu ajutorul unui solvent pe bază de trialchilfosfat miscibil cu apă. Numărul de atomi de carbon al fiecărui radical alchil variază între 2 şi 8.

Extractul organic conţinînd acidul fosforic este separat din amestecul de reacţie, liber de acid clorhidric.

Acest extract este apoi spălat cu o soluţie apoasă de acid fosforic de 15—30%. Raportul dintre soluţia apoasă de acid fosforic şi extractul organic conţinînd acid fosforic poate varia între 0,1 : 1 pînă la 0,5 : 1.

După ce are loc trecerea în cea mai mare parte de acid fosforic din extractul organic în soluţia apoasă, extractul organic este spălat cu apă pentru extracţia restului de acid fosforic conţinut. Solventul organic este recirculat.

★

Acidul fumaric a început să fie folosit în străinătate pe o scară din ce în ce mai largă în industria alimentară în concurenţă cu acizii: citric, lactic, malic şi adipic. Datorită preţului mai redus al acidului fumaric în comparaţie cu ceilalţi acizi enumeraţi, acesta a început să-i înlocuiască în special în industria băuturilor răcoritoare.

★

În U.R.S.S. savantul estonian Kojt Leets a pus la punct a nouă metodă de sinteză pentru obţinerea vitaminelor A, E şi K, precum şi pentru obţinerea unor uleiuri aromatice artificiale. Noua metodă porneşte de la izopren şi permite obţinerea vitaminelor liposolubile în cantităţi practic nelimitate la un preţ de cost mult mai avantajos decît cel realizat în S.U.A. prin metodele de sinteză folosite pînă acum. Noua metodă exclude folosirea uleiului de coriandru utilizat pînă acum în unele metode de fabricaţie, care sînt scumpe şi implică mari suprafeţe de cultură.

★

La Hartlepool a fost pusă în funcţiune una dintre cele mai mari uzine din lume pentru extragerea oxidului de magneziu din apa de mare. Capacitatea de producţie a acestei instalaţii este de 220 000 t/an oxid de magneziu, iar produsul obţinut este folosit în principal la fabricarea materialelor refractare. Procedeul folosit constă în calcinarea dolomitei şi în tratarea apei de mare cu dolomită calcinată, cu precipitarea magneziului sub formă de hidroxid. Îr această uzină se prelucrează zilnic 200 000 m^3 apă de mare tratată în prealabil cu mici cantităţi de acid sulfuric pentru eliminarea bicarbonatului de calciu.

Hidroxidul de magneziu rezultat se prezintă sub forma unor suspensii fine care se separă prin decantare în bazine puţin adînci. Din aceste bazine hidroxidul de magneziu este extras, spălat şi filtrat cu ajutorul unor filtre cu discuri rotative care funcţionează sub vid. Turtele obţinute de pe filtre sînt calcinate în cuptoare rotative la temperatura de 1 600°C obţinîndu-se magnezie refractară. Pentru punerea în funcţiune a acestei instalaţii au trebuit rezolvate o serie de probleme importante de rezistenţă la coroziune a utilajelor, folosindu-se oţeluri inoxidabile sau aliaje de nichel-crom. Întreaga instalaţie este complet automatizată.

★

În U.R.S.S. s-a pus la punct o nouă metodă pentru separarea seleniului de telur prin extracţia acestora din clorurile sau bromurile lor cu ajutorul diantipirilpropilmetanului. Dozajul cantitativ ulterior al acestor elemente se efectuează fotometric. Această metodă a fost aplicată în analiza pulberilor de plumb.

La uzina de la Kedzierizin din R. P. Polonă s-a pus în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea zăpezii carbonice folosind ca materie primă bioxidul de carbon rezultat ca subprodus de la fabricarea amoniacului. Producţia zilnică de zăpadă carbonică este de circa 30 t şi se livrează comprimată sub fomă de brichete pentru a micşora pierderile prin evaporare şi pentru a uşura transportul acesteia.

★

Prin punerea în funcţiune a 25 noi baterii de cuptoare de cocsificare a cărbunelui în întregime automatizate şi prin valorificarea gazelor de cocserie rezultate, în U.R.S.S. se va tripla producţia de amoniac sintetic pornind de la gaze de cocserie. Pînă la sfîrşitul planului septenal se prevede a se pune în funcţiune alte noi 27 baterii de cuptoare de cocsificare. Pentru prelucrarea gudroanelor rezultate de la aceste cocserii, în principalele centre industriale se construiesc instalaţii centralizate de mare capacitate.

★

Pentru reducerea pierderilor de platină folosită drept catalizator la oxidarea amoniacului în fabricile de acid azotic se folosesc filtre alcătuite din granule de oxizi sau carbonaţi alcalini sau din oxid de calciu.

În R. P. Polonă s-a aplicat acest procedeu la una dintre fabricile de acid azotic folosind ca mediu filtrant un strat de granule de oxid de calciu sau gel de silice avînd dimensiunile granulelor de la 5—15 mm. S-au făcut de asemenea încercări folosind vată de sticlă, obţinîndu-se o recuperare de 50% din cantitatea de platină pierdută din catalizator. În prezent cercetările continuă pentru îmbunătăţirea randamentului de recuperare prin mărirea grosimii stratului filtrant.

★

În Elveţia s-a pus la punct un procedeu continuu pentru obţinerea acidului fluorhidric cu o concentraţie de 99,94% prin atacul fluorinei cu acid sulfuric de 94%. O parte din reacţie are loc într-un prereactor, după care au loc o amestecare şi măcinare a masei de reacţie. După prelucrarea ei masa de reacţie este introdusă în mod continuu într-un cuptor rotativ din care gazele conţinînd acid fluorhidric sînt trecute printr-o instalaţie de purificare, de rectificare şi de absorbţie. Instalaţia este astfel concepută încît acidul fluorhidric de concentraţia menţionată se obţine direct fără depozitare intermediară.

Aceeaşi întreprindere a realizat de asemenea un procedeu continuu de preparare a hidrocarburilor fluorurate la temperaturi joase (60—80°C), la presiuni de 2,5—4 at. Ca materii prime se folosesc acidul fluorhidric, tetraclorura de carbon şi cloroformul care sînt introduse în cantităţi stoechiometrice într-un reactor în care se găseşte un catalizator pe bază de stibiu. După reacţie produsele sînt supuse tot în proces continuu unei neutralizări, unei uscări şi unei distilări care permite obţinerea de hidrocarburi fluorurate şi de produse nereacţionate care sînt reintroduse în circuit.

★

În S.U.A. se industrializează un nou procedeu de fabricare a etilenglicolului pornind de la oxid de carbon şi aldehidă formică. Acest procedeu care constituie o variantă de oxosinteză poate fi astfel reglat încît în locul etilenglicolului produsul principal rezultat să fie acidul glicolic.

★

Un nou procedeu pentru prepararea penicilinei semisintetice a fost realizat în Anglia. Aceasta constă din condensarea acidului 6-aminopenicilanic cu anhidrida chinoxalin-2,3-dicarboxilică în mediu de dimetilformamidă şi trietilamină. Produsul de condensare rezultat este separat din reacţie sub formă de sare de bis-trietilamoniu monohidratată şi apoi neutralizat cu ajutorul unei soluţii apoase de acetat de sodiu. Produsul finit se prezintă sub forma unor cristale aciculare de culoare alb-gălbuie. El este solubil în apă, iar o soluţie apoasă de 25% este stabilă la temperatura de 0°C timp de două luni. Noua penicilină semisintetică are o activitate remarcabilă în special faţă de *staphylococus aureus*.

★

Problema obţinerii de proteine din petrol continuă să aibă o importanţă din ce în ce mai mare în acoperirea necesarului de proteine pentru uz zootehnic. Cercetările efectuate în Franţa avînd ca obiect iniţial găsirea unor noi metode de rafinare a petrolului au dus la descoperirea unor surse de microorganisme din care, folosind anumite hidrocarburi parafinice rectilinii şi anumiţi compuşi azotaţi în mediu de cultură, se obţin cantităţile corespunzătoare de proteine, cantităţi de hidrocarburi consumate.

Proteinele obţinute nu sînt numai bogate în aminoacizi esenţiali ca lizina şi treonina, dar conţin şi importante cantităţi de vitamine din care sînt menţionate în mod deosebit riboflavina şi acidul pantotenic. Valoarea nutritivă a acestor proteine este echivalentă cu cea a făinii de peşte sau de carne, şi amestecate cu nutreţul constituie o hrană foarte echilibrată pentru zootehnie.

Această metodă de obţinere a proteinelor este mult mai rapidă şi mai economică în comparaţie cu sinteza naturală a proteinelor animale sau vegetale.

După un calcul estimativ, consumînd anual 1% din producţia mondială de hidrocarburi parafinice se pot produce 3 mil. t proteine în instalaţii de biosinteză construite în apropierea imediată a rafinăriilor. Prin acordarea de investiţii corespunzătoare în ţările ce dispun de rafinării se estimează că instalaţiile necesare realizării unei producţii de 3 mil. t proteine pot fi realizate pe plan mondial peste doi ani.

★

Cercetări recente au permis obţinerea de poliesteri termoplastici cu ajutorul bacteriilor. Deşi încă din anul 1927 în Franţa s-a descoperit existenţa poli-beta-hidroxibutiratului în celulele bacteriilor, această lucrare nu a avut pînă în ultimul timp decît o valoare pur ştiinţifică. Abia recent, în S.U.A. s-a elaborat o metodă de extracţie a acestui polimer din bacterii de tipul *Rhodospirillum Rubrum*, *Baccilus megaterium* şi *Rizobrium*. Pentru cultura acestor microorganisme se foloseşte un mediu nutritiv cu un conţinut ridicat în hidraţi de carbon (4% zahăr) şi cu un conţinut redus de azot (0,016 % N). Conţinutul în polimer poate atinge 80% din miceliu uscat. Celulele sînt separate din mediul de cultură prin centrifugare. Apoi sînt spălate cu acetonă pentru uscare.

Prin acest tratament se distruge peretele celulelor constituit în principal din lipide şi se procedează la extracţia poliesterului cu ajutorul solvenţilor organici lucrîndu-se în flux, folosindu-se cloroform sau piridină sau un amestec de clorură de metilen şi alcool etilic. Din soluţia obţinută, pereţii celulelor se elimină prin filtrare, iar polimerul astfel purificat este precipitat cu ajutorul eterului.

Greutatea moleculară a acestui polimer nu a fost determinată, dar viscozitatea sa intrinsecă în soluţie de cloroform este de aproximativ 3. Punctul de topire al produsului este de 178°C, iar densitatea 1,23—1,25. Modulul de elasticitate este de 14 000 kg/cm², cu o limită de elasticitate de 300 kg/cm², o rezistenţă la tracţiune de 45 kg şi o alungire elastică de 3,1%.

Încălzit peste punctul de topire, la temperatura de 190°C, polimerul se transformă repede într-un produs lipicios şi elastic. Prin dizolvarea acestuia şi evaporarea soluţiei se obţine o peliculă transparentă, permeabilă la apă, dar puţin permeabilă la oxigen. Acest procedeu poate fi plastifiat prin adaos de polifenol clorurat, de tributilcitrat, de dibutilfumarat etc.

★

În Canada s-a pus la punct un nou procedeu pentru obţinerea sulfului şi a apei oxigenate din gaze de rafinărie conţinînd hidrogen sulfurat. Ca principiu procedeul este similar procedeului Stetford, pus la punct în anul 1961, care însă nu a putut fi industrializat datorită investiţiilor mari pe care le necesită, precum şi datorită faptului că sulful se obţinea sub forma unei suspensii apoase.

Noul procedeu elimină aceste dezavantaje. El constă din barbotarea gazelor conţinînd hidrogen sulfurat printr-o soluţie agitată în mod corespunzător, alcătuită din antrachinon 2,7-disulfonat de sodiu, acid boric şi o cantitate de sodă corespunzătoare menţinerii *p*H-ului soluţiei la circa 9. În aceste condiţii se obţin sulf elementar şi antrachinondisulfonat redus. Excesul de hidrogen sulfurat este eliminat prin barbotare de bioxid de carbon în mediu de reacţie. Sulful este recuperat prin filtrare, iar antrachinondisulfonatul redus este regenerat prin barbotare de aer după ce se adaugă oxid de calciu. În aceste condiţii are loc formarea de peroxid de calciu care precipită şi se separă prin filtrare. Peroxidul de calciu este descompus cu ajutorul bioxidului de carbon cu formare de apă oxigenată. Modul de lucru poate fi astfel modificat încît să se obţină oxigen în locul apei oxigenate.

Datorită volumului mare de substanţe active lichide ce se manipulează în industria chimică pierderile prin evaporare au devenit în general oneroase şi dăunătoare prin răspîndirea în atmosfera zonelor industriale în care acestea se propagă. Numai în industria de petrol, considerată astăzi ca ramură a industriei chimice, pierderile prin evaporare de la extracţia ţiţeiului pînă la distribuţia produselor finite ating 2—3% din producţia mondială, ceea ce la nivelul anului 1962 reprezenta 820 mil. dolari, respectiv peste un miliard de dolari la nivelul anului 1965. Pe baza unor estimări aproximative, în industria chimică se manipulează anual pe plan mondial aproape o jumătate de miliard de tone de produse, al căror preţ de cost este mai mare decît cel al produselor petroliere, iar pierderile anuale sînt evaluate la aproximativ o jumătate de miliard de dolari. Pentru reducerea acestor pierderi s-au luat o serie de măsuri, printre care sînt de menţionat cele privind depozitarea produselor volatile.

Una dintre măsurile mai vechi care se mai aplică încă cu rezultate bune este folosirea de rezervoare cu acoperiş plutitor în care aceasta pluteşte direct pe suprafaţa lichidului volatil, realizîndu-se în paralel o etanşeitate foarte bună între acoperişul rezervorului şi pereţii laterali. Prin acest sistem se construiesc rezervoare pînă la 800 m^3 capacitate. Ele prezintă însă dezavantajul unor termene lungi de amortizare şi al unor cheltuieli mari de întreţinere şi exploatare în cazul utilizării lor în regiuni cu precipitaţii abundente în timpul iernii. De aceea, în ultimii ani s-au extins alte procedee mai simple dar tot atît de eficace. Dintre acestea trebuie menţionate ecranele plutitoare în rezervoarele cu acoperiş fix. Ca materiale de confecţie se folosesc fie metalele (aluminiu şi aliaje sau oţeluri inoxidabile) sau materiale plastice. Aceste ecrane prezintă avantajul că sînt mult mai ieftine şi au domenii foarte largi de aplicare. Experienţele făcute în S.U.A. au demonstrat că la produsele petroliere sau la cele a căror volatilitate este de acelaşi ordin de mărime pierderile prin evaporare pot fi reduse cu peste 90% prin folosirea unor asemenea ecrane. Durata de utilizare a unor asemenea ecrane este de 5—10 ani. Ele sînt folosite în industria chimică la depozitarea metanolului, etanolului, acizilor graşi, a propanolului, benzenului, toluenului, la băile de cromare şi la bazinele de decantare. Ele sînt folosite de asemenea ca ecrane de securitate pentru prevenirea exploziilor la rezervoare deschise.

Un alt dispozitiv pentru reducerea pierderilor prin evaporare îl constituie microbaloanele, care sînt nişte sfere crestate de diametru mic, confecţionate din materiale plastice, care se răspîndesc pe suprafaţa lichidului în rezervor. După un anumit timp de funcţionare, între sferule se formează mici cantităţi de gume care formează pe suprafaţa lichidului, împreună cu acestea, un ecran plutitor. Experienţele făcute în S.U.A. şi Canada cu microbaloane au arătat că pierderile prin evaporare la ţiţeiul brut sînt reduse cu 50—70% în rezervoarele de exploatare şi cu 70—90% în cele de depozitare.

Pentru rezervoarele de presiuni ridicate (10—60 at) se folosesc cu rezultate foarte bune rezervoarele din beton precomprimat. Betonul precomprimat se bucură de proprietatea unei supleţi la expansiune în cazul în care este supus unor eforturi mecanice ce depăşesc pe cele prevăzute ca maxime prin calcul. Astfel, dacă presiunea în rezervor creşte peste limita admisă apar mici fisuri care dau semnalul de alarmă. Prin dispariţia suprapresiunii fisurile se închid, rezervorul redevenind etanş. Acest fapt nu trebuie să ducă la ideea că rezervorul nu a suferit deteriorări în timpul supunerii la astfel de solicitări succesive, ci că asemenea fenomene repetate rar nu duc la distrugerea lui, iar preţul de cost este mult mai mic pentru presiuni de peste 20 at decît pentru rezervoare similare din oţel. În afară de aceasta, betonul mai prezintă şi avantajul de a fi un termoizolant mai bun decît oţelul.

Pentru reducerea pierderilor prin evaporare în rezervoarele deschise de apă se folosesc pelicule monomoleculare de alcooli graşi saturaţi cu catenă liniară. Dintre produsele încercate cele mai bune rezultate s-au obţinut cu hexa- şi octadecanolul. Totuşi, aceste pelicule se întrerup sub acţiunea vîntului şi ploii, problema nefiind complet rezolvată.

★

Gazul de sinteză necesar fabricării amoniacului se obţine în general fie prin reformare cu ajutorul aburului, a hidrocarburilor inferioare (C_1—C_4) sau prin oxidarea parţială a hidrocarburilor superioare. În Anglia s-a pus la punct un procedeu nou de obţinere a gazului de sinteză în care se combină gazele provenind dintr-o instalaţie de reformare cu cele provenind prin oxidare parţială. Principalele avantaje ale acestui nou procedeu constau în faptul că se folosesc paralel ca materii prime şi fracţiuni uşoare şi fracţiuni grele, şi că în procesul de oxidare parţială fiind folosit aerul în locul oxigenului nu mai este necesară o instalaţie pentru fracţionarea aerului pentru obţinerea oxigenului. Procedeul menţionat prezintă interes pentru rafinăriile mici care nu dispun de suficiente cantităţi de hidrocarburi inferioare pentru alimentarea unei instalaţii de reformare la un debit corespunzător unei instalaţii de amoniac cu o capacitate economică.

★

Un nou procedeu de rafinare a uleiurilor vegetale constă din următoarele operaţii: un tratament cu acid fosforic pentru eliminarea impurităţilor, o rafinare alcalină pentru eliminarea acizilor graşi liberi sub formă de săpunuri şi un tratament suplimentar cu acid citric pentru eliminarea ultimelor urme de săpun. O instalaţie continuă ce foloseşte acest procedeu cu o capacitate de rafinare de 2 t/h ocupă o suprafaţă de 6×3,6 m şi este deservită de un singur lucrător pe schimb. Acest procedeu, care a fost pus la punct în Suedia, aduce economii de peste 30% la rafinarea uleiului de soia. Experimental s-a constatat că, dacă tratamentul cu acid fosforic era făcut sub vid, procesul de albire a uleiului nu mai era necesa r.

În S.U.A. s-a trecut la experimentarea în fază-pilot a unui procedeu de desalinare a apei de mare cuplat cu fabricarea de îngrăşăminte. Instalaţia construită, avînd o capacitate de desalinare de 40 m^3/zi, are ca scop obţinerea parametrilor necesari unei instalaţii de capacitate mare, care să elimine cea mai mare parte a sărurilor înainte de a supune apa de mare unei operaţii de distilare. Procedeul constă din tratarea apei de mare cu acid fosforic şi amoniac, cu formare de fosfat de amoniu şi magneziu, precum şi de fosfat acid de calciu. Precipitatele rezultate sînt separate prin decantare, şi după uscare pot fi folosite ca îngrăşăminte. Prin această metodă conţinutul în magneziu al apei de mare scade de la 1 270 la 1 p.p.m., iar conţinutul în calciu de la 40 la sub 10 p.p.m.

★

În Japonia s-a pus la punct un procedeu de fabricare a sodiului metalic care constă din obţinerea unui amalgam de sodiu într-o celulă cu catod de mercur, urmată de o nouă electroliză a amalgamului. Acest procedeu apare mult mai avantajos decît cel de obţinere a sodiului prin electroliza sării topite.

★

Poliaminele lichide au început să fie folosite ca agenţi coagulanţi care accelerează în mod deosebit separarea solidelor în suspensie în apele reziduale. În S.U.A. aceste produse sînt fabricate pe scară industrială. Poliaminele sînt miscibile cu apa şi au proprietăţi de polielectroliţi cationici. Moleculele lor posedînd sarcini electrice pozitive neutralizează sarcinile negative ale particulelor în suspensie, uşurînd astfel coagularea lor. Lungimea moleculei acestor polimeri permite unei singure molecule să absoarbă numeroase particule coloidale. Depozitele de nămol obţinute cu ajutorul acestor agenţi de coagulare sînt mai puţin afînate, uşurîndu-se astfel separarea acestuia.

★

Cercetările efectuate în Canada cu privire la efectul sulfului liber din acceleratorii de vulcanizare asupra îmbătrînirii cauciucului au dus la concluzia că acesta se oxidează mai uşor în contact cu sulful liber sau cu sulfurile ciclice. Prin reducerea conţinutului de sulfuri ciclice şi utilizînd acceleratori de vulcanizare fără adiţie de sulf liber se măreşte durata de utilizare a articolelor din cauciuc.

★

O nouă metodă de aplicare a materialelor plastice pe metale constă din folosirea unui strat intermediar monomolecular alcătuit dintr-un compus al unui metal preţios, care asigură o aderenţă mult îmbunătăţită a răşinilor termoplastice. Acest procedeu este aplicat industrial în

Africa de Sud la acoperirea conductelor de aluminiu şi de oţel folosite la transportul apei potabile şi al diverşilor agenţi chimici.

★

Prin încorporarea de particule de fier în negru de fum se obţine un material ce se poate uşor magnetiza fără să prezinte fenomene de remanenţă. Conţinutul în fier al negrului de fum magnetic este de 20%. De asemenea s-au făcut încercări pentru încorporarea de nichel şi cobalt.

★

Eforturile depuse în ultimii ani pentru realizarea de detergenţi biodegradabili au dus la necesitatea separării *n*-parafinelor din amestecul în care acestea se găsesc în fracţiunile petroliere. În acest sens au fost înregistrate în ultimul timp numeroase brevete privind separarea *n*-parafinelor cu ajutorul sitelor moleculare. O îmbunătăţire a acestui procedeu pusă la punct în S.U.A. constă în folosirea unui mediu de deplasare în coloanele de separare, mediu ce permite separarea cu multă uşurinţă a hidrocarburilor liniare cu peste 10 atomi de carbon în moleculă.

Drept mediu de deplasare se foloseşte amoniacul sau un alt compus polar cu o masă atomică mai mică decît cea a componenţilor supuşi separării. În acest procedeu, amoniacul este injectat în sitele moleculare înainte de a se introduce amestecul de hidrocarburi ce trebuie separat. Hidrocarburile liniare sînt fixate, în timp ce cele ramificate sau ciclice se evacuează împreună cu amoniacul, care se separă de acestea prin distilare. Amoniacul este apoi introdus într-o a doua coloană unde sînt fixate hidrocarburile liniare reţinute într-o operaţie anterioară, deplasîndu-le din coloană şi luînd locul acestora. Prin acest sistem paralel cu mărirea selectivităţii sitelor se extinde procedeul la separarea unor hidrocarburi cu mase moleculare mai mari.

★

Un nou procedeu pentru concentrarea acidului fosforic pînă la 54% este în curs de aplicare în S.U.A. Evaporarea are loc paralel cu cristalizarea ghipsului, fapt ce reduce viteza de coroziune, precum şi cea de formare a crustelor pe suprafaţa evaporatoarelor. Conform brevetului U.S.P. 3 118 731, acidul fosforic diluat este amestecat cu o soluţie de fosfat monocalcic care reduce cantitatea de acid sulfuric existentă prin trecerea acestuia în sulfat de calciu. Reducerea formării crustelor rezultă din menţinerea în suspensie a sulfatului de calciu şi a fluosilicatului care micşorează tendinţa de suprasaturare.

Tot legat de problema concentrării acidului fosforic, însă pentru obţinerea acidului superfosforic, paralel cu procedeul de concentrare cu arzător scufundat, s-a trecut la aplicarea industrială a unui nou procedeu de evaporare în film căzător. Instalaţia, avînd o capacitate de producţie de 220 t P_2O_5/zi sub forma unui acid cu 70% P_2O_5, funcţionează sub un vid realizat cu ajutorul unor ejectoare cu abur la o presiune de 40—50 torr.

★

Cu prilejul Tîrgului internaţional de la Milano, uzinele de medicamente italiene au prezentat o modificare fundamentală în fabricarea antibioticelor, şi anume încorporarea lisinei în molecula lor pentru a asigura astfel o difuziune a antibioticelor în tot organismul.

★

În Canada s-a pus la punct un procedeu original de fabricare a aluminiului, care reduce pierderile de criolită şi consumul de anod, de cărbune. Conform datelor sumare publicate, principiul noului procedeu constă în punerea în contact la temperatură ridicată (100°C) a triclorurii de aluminiu sub formă de vapori cu alumina parţial redusă. În aceste condiţii se formează o monoclorură de aluminiu, care, în condiţiile de temperatură date, este stabilă şi care prin răcire se transformă în aluminiu metalic şi triclorură de aluminiu care se reintroduce în circuit.

★

În Austria s-a pus la punct un interesant procedeu pentru fabricarea fluorurii de aluminiu folosind ca sursă de fluor fluorul rezidual rezultat la fabricarea superfosfatului, reunţîndu-se astfel la sursele convenţionale de acid fluorhidric, ca fluorina sau criolitul, ale căror rezerve sînt mult mai limitate decît cele de roci fosfatice.

Acidul fluorhidric rezultat din atacul fluorapatitei cu acid sulfuric este trecut în tetrafluorură de siliciu care, prin absorbţie în scrubere cu apă, duce la formarea unei soluţii de acid hidrofluosilicic de 18%. Această soluţie este preîncălzită la circa 65°C într-un schimbător de căldură din grafit şi apoi introdusă într-un reactor cu agitator, unde reacţionează cu hidroxidul de aluminiu la temperatura de 100°C. Din reacţie rezultă fluorură de aluminiu şi bioxid de siliciu hidratat, care se separă prin centrifugare. Soluţia de fluorură de aluminiu este trecută în trei cristalizoare unde, după ce este ţinută timp de 3—4 ore la 90°C, cristalizează cu trei molecule de apă. După separarea cristalelor de fluorură de aluminiu acestea sînt calcinate într-un cuptor cu pat fluidizat, obţinîndu-se o fluorură de aluminiu anhidră cu un conţinut de 97—98% şi cu un conţinut de acid hidrofluosilicic de sub 0,38g/l. Astfel acest conţinut este limitat prin trecerea gazelor rezultate din fabricarea superfosfatului printr-un ciclon înainte de a intra în scrubere.

★

În fabricarea caprolactamei s-au adus recent unele îmbunătăţiri importante prin înlocuirea acidului sulfuric folosit la transpoziţia Beckman a ciclohexanonoximei cu acid polifosforic (105% acid fosforic). Conform patentelor U. S. P. 3 016 375—6 prin folosirea acidului polifosforic caprolactama rezultată poate fi separată din masa de reacţie fără a fi necesară neutralizarea acidului folosit aşa cum se practică în cazul acidului sulfuric, cu toate problemele legate de îndepărtarea sulfatului de amoniu. În cadrul noului procedeu de transpoziţie, acidul fosforic este refolosit după terminarea reacţiei la o nouă şarjă.

★

Un nou procedeu pentru fabricarea de îngrăşăminte granulate complexe, în care toate fazele se realizează într-un singur reactor, a fost recent realizat în Scoţia. Granulele obţinute sînt uniforme, sferice, dense şi au elementele nutritive aşezate în straturi succesive. Pus la punct în fază de laborator, procedeul a fost apoi trecut într-o instalaţie-pilot cu o capacitate de producţie de 1—2 t /h pentru culegerea parametrilor necesari realizării unei instalaţii industriale ce se află în curs de construcţie.

Reactorul în care au loc fabricarea şi granularea îngrăşămintelor este cilindric, orizontal şi conţine în interiorul lui un al doilea reactor de dimensiuni mai mici, de aceeaşi formă cu primul şi coaxial cu acesta. Dimensiunile reactorului exterior sînt 5 m diametru şi 12 m lungime. Întregul sistem se roteşte cu o turaţie de 14 rot/min, fiind acţionat de un motor de 750 CP. Greutatea reactorului în funcţiune, inclusiv greutatea şarjei, este de circa 90 t. Pentru asigurarea mişcării de rotaţie şi susţinerea reactorului, acesta este aşezat pe 12 role prevăzute cu anvelope de cauciuc, avînd diametrul de 1,2 m.

La una dintre extremităţile reactorului interior, prin ax, se introduc cu ajutorul unui şnec dozator clorură de potasiu şi material inert, care în timpul rostogolirii înaintează spre extremitatea cealaltă a reactorului interior. Pe parcursul străbătut, materialul solid întîlneşte succesiv un jet de acid fosforic şi apoi un jet de acid azotic introduse prin axul de la cealaltă extremitate a reactorului interior. Masa de reacţie astfel acidulată, cînd ajunge la extremitatea reactorului interior, opusă celei prin care s-au introdus materialele solide, intră în spaţiul cuprins între acesta şi reactorul exterior unde are loc neutralizarea masei cu amoniac. Căldurile de reacţie degajate pe parcursul reacţiilor duc la eliminarea apei prin evaporare şi la obţinerea unui îngrăşămînt granulat uscat care parcurge de la o extremitate la cealaltă spaţiul dintre cele două reactoare, evacuîndu-se pe la cealaltă extremitate. Îngrăşămintele astfel rezultate sînt supuse răcirii şi însilozării.

În instalaţia descrisă se pot fabrica următoarele tipuri de îngrăşăminte în funcţie de necesităţi:

N :	P_2O_5 :	K_2O
16 :	16 :	21
12 :	12 :	18
23 :	$11^1/_2$:	$11^1/_2$
15 :	10 :	10
10 :	25 :	18
$13^1/_2$:	27 :	$13^1/_2$

documentare

INDUSTRIE ORGANICĂ

Oxidarea butanului pentru obţinerea de acizi alifatici şi dizolvanţi. Oxidarea butanului în fază lichidă permite obţinerea de acizi alifatici, în special acid acetic, şi de amestecuri de dizolvanţi, ca de exemplu acetonă (acetat de metil şi metiletilcetonă), acetat de etil. Se prezintă o descriere detaliată a instalaţiei industriale. Procesul se desfăşoară la 170—200°C, la presiune de 65 ata; el este continuu şi cu o automatizare avansată. Drept oxidant se foloseşte aer comprimat, eventual îmbogăţit cu oxigen. Separarea produselor de reacţie se face prin rectificare şi distilare azeotropă. Cantitatea de căldură eliberată în timpul reacţiei de oxidare este valorificată, de exemplu pentru producerea de abur de joasă presiune şi la producerea de frig.

Oxidarea butanului în vederea obţinerii de acizi alifatici şi dizolvanţi este un procedeu tehnico-economic avantajos deşi nu toate problemele tehnice au fost încă rezolvate. Un avantaj îl reprezintă mai ales faptul că procedeul se poate adopta relativ uşor la condiţii economice diferite; variindu-se condiţiile de reacţie, greutatea producţiei poate cădea cînd pe unul cînd pe altul din produse.

Höfermann, H. **Chemie. Ing. Techn., 36, nr. 5, mai 1964, p. 422—429.**

Un procedeu pentru obţinerea acroleinei şi metacroleinei din alchene şi oxigen. Interesul pe care îl prezintă acroleina drept intermediar pentru fabricarea unui număr mare de produse, glicerină, poliacroleină, acrilaţi, metionină etc. ca şi metacroleina drept intermediar pentru producerea metacrilatului de metil, a dus la dezvoltarea pe scară-pilot a unui nou procedeu care permite perspective economice.

După acest procedeu, propilena este oxidată la acroleină, iar izobutena la metacroleină. Reacţia dintre alchenă şi oxigen are loc la 350—400°C, la o presiune de cîteva atmosfere în tuburi subţiri şi lungi de cupru, termostatate cu ajutorul unui lichid care fierbe. Se indică randamentele de reacţie, productivitatea şi compoziţia produsului de oxidare, funcţie de parametrii importanţi ai reacţiei, raport molar, temperatură, presiune, timp de contact etc.

Marullo, G. şi Agamennone, M. **Chimica Industria, 46, nr. 4, apr. 1964, p. 276—281.**

Unele aspecte ale reacţiei de obţinere a hexaclorciclopentadienei din policlorciclopentani. Hexaclorciclopentadiena este un intermediar important în industria organică de bază, folosind la obţinerea unor pesticide şi polimeri rezistenţi la temperaturi înalte.

Metoda cea mai eficace pentru prepararea hexaclorciclopentadienei constă în clorurarea ciclopentadienei în fază lichidă, iar policlorciclopentanii astfel obţinuţi reacţionează mai departe cu clor în fază gazoasă la 350—450°C, pentru a da hexaclorciclopentadiena.

În această lucrare autorii studiază influenţa excesului de clor, a temperaturii şi a timpului de reacţie asupra clorurii în fază gazoasă a policlorciclopentanilor pe diatomită.

Rezultatele obţinute au arătat că un exces de clor are drept urmare o scădere a randamentului în hexaclorciclopentadienă în favoarea octaclorciclopentenei.

Randamentele optime în hexaclorciclopentadienă se obţin la 450°C şi o viteză de alimentare a policlorciclopentanilor de 3 000 g/l/h.

Kogan, L. M. şi Burmankin, N. M. **J. prikl. himii., 37, nr. 4, apr. 1964, p. 869—873.**

Sulfoclorurarea ciclohexanului indusă cu radiaţii γ. S-a studiat reacţia de sulfoclorurare a hidrocarburilor iniţiată de radiaţii gama intense. În urma sulfoclorurării ciclohexanului cu SO_2 şi Cl_2, în prezenţa radiaţiilor gama, rezultă clorură de ciclohexansulfonil, precum şi mici cantităţi de clorciclohexan şi clorură de ciclohexandisulfonil. S-au cercetat selectivitatea reacţiei şi conversiile în funcţie de temperatură, intensitatea radiaţiilor gama şi raportul molar între SO_2 şi Cl_2. S-a stabilit că reacţia dintre ciclohexan şi SO_2 şi Cl_2 în prezenţa radiaţiilor gama este o reacţie înlănţuită care se desfăşoară cu viteze foarte mari. Sulfoclorurarea este reacţia predominantă, iar clorurarea are loc numai în foarte mică măsură.

Se prezintă o instalaţie pentru sulfoclorurarea continuă a ciclohexanului iniţiată de radiaţii gama şi se arată economicitatea acestui proces.

Schneider, A. şi Ju Chin Chu. **Ind. Engng. Chem., Process Design and Development, 3, nr. 2, apr. 1964, p. 164—169.**

Cianetilarea nitroalcanilor. În prezenţă de agenţi alcalini, nitroalcanii adiţionează nitrilul acrilic cu formare, după condiţiile de reacţie, de produşi mono-, di- sau tricianetilaţi. Mulţi dintre aceşti produşi au o deosebită importanţă practică, fiind folosiţi ca plastifianţi, insecticide sau intermediari pentru sinteza acizilor mono- şi policarboxilici, amidelor, aminelor şi poliaminelor.

În lucrare, autorii redau rezultatele obţinute la cianetilarea nitrometanului, nitroetanului, 2-nitropropanului şi a unui amestec de 1- şi 2-nitropropan, în prezenţa anionitului AB-17. Experienţele efectuate au permis stabilirea condiţiilor optime (temperatura, timpul de reacţie şi cantitatea relativă de catalizator) pentru reacţia de cianetilare a fiecăruia dintre nitroalcanii amintiţi.

Isaguliant., V. I. şi Poredda, Z. **J. prikl. himii, 37, nr. 5, mai 1964, p. 1 093—1 099.**

Asupra tehnologiei şi chimiei hexaclorciclopentadienei. În articol se descriu mai multe metode de preparare a hexaclorciclopentadienei (HCP) din diferite materii prime. Din explicarea detaliată şi comentarea fiecărui procedeu rezultă că cel mai adecvat pentru obţinerea HCP este procedeul bazat pe pentan, care constă în preclorurarea fotochimică a pentanului, urmată de o cloroliză la circa 500°C.

Prelucrarea tehnologiei procedeului a dus la dezvoltarea unui procedeu continuu de clorurare în coloane adecvat pentru hidrocarburi lichide uşor volatile, care a putut fi experimentat pe scară de laborator şi semiindustrială. În continuare se explică procedeul de cloroliză a lui Mc Bee şi Baranauskas, pe al cărui principiu de concepţie s-a realizat, prin introducerea unor îmbunătăţiri şi transformări, un procedeu care a fost încercat pe scară semiindustrială.

Pe baza observaţiilor proprii şi interpretînd datele literaturii, autorii emit o ipoteză asupra chimismului clorolizei, care este în opoziţie cu mecanismul de reacţie propus de Kogan şi colaboratorii. Conform acestei ipoteze, se consideră formarea, în condiţiile clorolizei, a unor radicali. Această ipoteză permite explicarea formării produselor principale şi secundare, precum şi randamentele nu numai ale sintezei HCP ci şi ale clorolizei tuturor hidrocarburilor alifatice.

În final se prezintă avantajele noului procedeu de cloroliză.

Runge, F., Bendix, H. şi Brener, H. **Chem. Techn., 16. apr. 1964, p. 203—208.**

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Cinetica polimerizării metacrilatului de glicidil. Studiul cineticii de polimerizare a esterilor nesaturaţi ai glicidolului, care pe lîngă legătura dublă conţin şi grupa epoxidică, prezintă un deosebit interes teoretic. Ocupîndu-se în sensul acesta de reacţia de polimerizare radicalică în bloc a metacrilatului de glicidil, în prezenţa azoizobutironitrilului sau a peroxidului de benzoil, autorii determină constantele de viteză ale iniţierii şi polimerizării propriu-zise, precum şi valorile pentru energiile de activare aparente.

Pe baza experienţelor efectuate s-au calculat de asemenea constantele de viteză pentru reacţiile de creştere, întrerupere şi transfer de lanţ, arătîndu-se dependenţa lor faţă de temperatură.

Rezultatele obţinute în această lucrare au fost comparate cu datele cineticii reacţiei de polimerizare a altor esteri ai acidului metacrilic.

Kocinov, I. M. şi Sorokin, M. F. **Visokomol., soed., 6, nr. 5, mai 1964, p. 791—797.**

Cinetica polimerizării etilenei şi propilenei. Polimerizarea în prezenţa catalizatorilor organometalici micşti. Se redau rezultatele obţinute la polimerizarea etilenei şi propilenei cu catalizatori de tip Ziegler-Natta.

Se arată că există relaţii liniare între viteza de polimerizare, pe de o parte, şi presiunea monomerilor şi concentraţia catalizatorului, pe de altă parte.

Măsurarea influenţei temperaturii asupra acestor procese permite calculul energiei de activare numai în cazul folosirii $TiCl_3$, nu şi a $TiCl_4$.

În ceea ce priveşte influenţa concentraţiei componentei organice de aluminiu asupra polimerizării acestor olefine, aceasta poate fi redată în cazul $TiCl_3$ sub forma unor curbe cu o alură identică cu cea a izotermelor de adsorbţie, pe cînd în cazul tetraclorurii de titan, această influenţă este redată de curbe cu maxime bine pronunţate.

Schnecko, H., Reinmöller, M., Weirauch, K., Bednjagin, V. şi Kern, W. **Makromol Chem., 73, apr. 1964, p. 154—167.**

Poliesteri heterocatenari. 49. Regularităţile la formarea poliamidoarilaţilor prin condensare interfacială.

Korşak, V. V., Vinogradova, S. V. şi Ban-iuan, V. **Izv. AN SSSR, Otd. him., nr. 5, mai 1964, p. 897—903.**

Structura moleculară a polietilenoxidului.

Tadokoro, H., Chatani, Y., Yoshihara, T., Tahara, S. şi Muranashi, S. **Makromol Chem., 73, apr. 1964, p. 109—127.**

Reacţii în bloc şi prin grefare ale macromoleculelor cu grupe funcţionale organosilicice.

Greber, G., Reese, E. şi Balciunas, A. **Farbe u. Lack, 70, nr. 4, apr. 1964, p. 249—258.**

Contribuţii la stabilirea monomoleculei. X. Influenţa unor cetone aromatice asupra degradării policlorurii de vinil supuse unei clorurări suplimentare în cursul expunerii la lumină naturală şi artificială.

Schlimper, R. **Plaste u. Kautschuk, 11, nr. 5, mai 1964, p. 261—268.**

MEDICAMENTE

Sinteza insulinei. Luînd drept bază formula insulinei stabilită de F. Sanger, care constă dintr-un lanţ polipeptidic superior, format din 21 de aminoacizi, şi un lanţ polipeptidic inferior, format din 30 de aminoacizi, catenele fiind legate prin două punţi cistinice, s-a putut sintetiza insulina. Lanţul polipeptidic superior a fost sintetizat prin condensarea unei nonapeptide (1 — 9), unei heptapeptide (10—16) şi unei pentapeptide (17—21). Randamentul ultimei condensări a nonapeptidei (1—9) cu dodecapeptida (10—21) este de 90—95%. În total sînt necesare 89 de condensări succesive.

Polipeptida inferioară compusă din 30 aminoacizi se obţine prin condensarea unei octapeptide (1—8), 2 hexapeptide (9—14) şi (15—20) şi o decapeptidă (21—30). În total, sînt necesare 123 de condensări succesive. Grupele de blocare care permit ca condensarea să aibă loc exclusiv în poziţia necesară se scindează cu sodiu dizolvat în amoniac lichid. Insulina sintetică obţinută prezintă activitate biologică similară cu a insulinei extrase din pancreasul animalelor.

Zahn, H. **Ztsch. f. gesamte Textilindustrie, 66, 1964, p. 197—200.**

Sulfamidopirimidine, o nouă grupă de compuşi. A fost sintetizat şi studiat un număr însemnat de sulfamidopirimidine, la care s-au variat atît componenta sulfonilică cît şi substituţia la nucleul pirimidinic. Consideraţii comparative efectuate asupra acestor substanţe au dus la stabilirea unor reguli referitoare la relaţia între constituţia şi acţiunea lor hipoglicemică. Efectul optim îl prezintă 2-benzensulfonilamido-5-alcoxi-diazine, dintre care a fost studiat în mod detaliat derivatul 5-metoxietoxilic (glicodiazina).

Gudsche, K., Harrvart, A., Horstmann, H., Priesve, H., Raspé, G., Schraufstätter, E., Wirtz, S. şi Wurffel, U., **Arzneim.-Forsch., 14, nr. 5, mai 1964, p. 373—376.**

COLORANŢI

Polimerii liniari. S-a studiat legătura existentă între structura poliacrilonitrilului şi proprietăţile tinctoriale ale materialelor pe bază de poliacrilonitril. Cercetările efectuate cu ajutorul legii viscozităţii şi a studiului proprietăţilor mecanice (filabilitate şi rezistenţă la rupere) au permis elaborarea unui model structural al poliacrilonitrilului. S-au calculat apoi coeficienţii de susceptibilitate tinctorială T pentru diferiţii polimeri liniari. Coeficientul T depinde de masa moleculară, în general are valoarea $T = KM\ 1/2$. În practică, T variază între 0,125 şi 0,19 pentru poliacrilonitril, între 0,24 şi 0,40, pentru Nylon-66 şi între 0,12 şi 0,15 pentru bumbac.

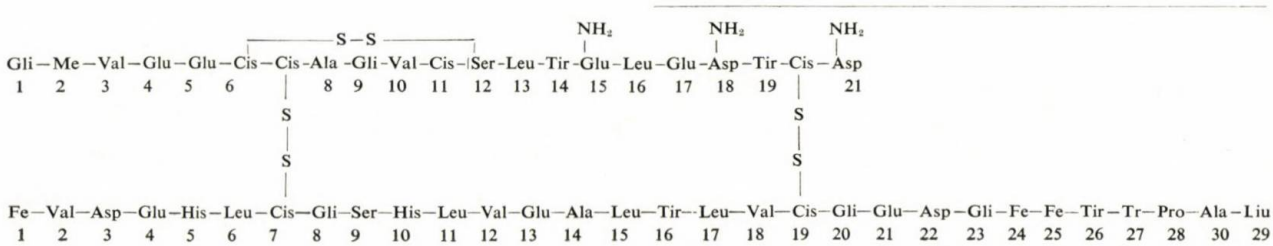
Davidovits, J. **Teintex, 29, nr. 4, apr. 1964, p. 254—269.**

Coloranţi reactivi noi. Autorii au sintetizat două noi grupe de coloranţi reactivi. Prima dintre acestea cuprinde combinaţiile care conţin $-SO_2NH-CH_2-CH_2-OSO_3H$ sau $-CH_2-N(alchil)-CH_2-CH_2-OSO_3H$ drept grupă reactivă. Coloranţii din această serie de substanţe reacţionează cu fibra celulozică formînd eterii respectivi.

Ambele grupe reactive conţin un atom de azot puternic nucleofil. Acestui fapt se datoreşte prima etapă a reacţiei, cînd în urma atacului nucleofil al atomului de azot asupra atomului de carbon din poziţia β şi eliminarea unei grupe sulfat se formează intermediari ciclici foarte reactivi. Aceştia reacţionează într-o a doua etapă cu parteneri nucleofili pentru a da produse finale cu mare stabilitate.

Amidele sintetizate din acidul (respectiv clorura acidă) 2,3-diclorchinoxalinic-6 şi o serie de substanţe cu proprietăţi colorante, care conţin grupe aminice primare sau secundare, constituie cea de-a doua serie de coloranţi reactivi sintetizată şi descrisă în lucrare.

Kleb, K. G., Siegel, E. şi Sasse, K. **Angew. Chem. 76, nr. 10, mai 1964, p. 423—431.**



Derivaţii antrachinonaei. IV. Culoarea şi structura derivaţilor 1-amino-2-benzoilantrchinonei şi 7,8-ftaloilacridonei. Pentru compararea spectrelor de absorbţie ale unor amioo- şi acilaminoderivaţi ai l-amino-2-benzoilantrachinonei şi 7,8-ftaloilacridonei s-au sintetizat următoarele substanţe: 1-amino-2-benzoilantrachinona, 1-amino-4-brom-2-benzoilantrachinona, 1,4-diamino-2-benzoilantrachinona, 1-amino-4-acilamino-2-benzoilantrachinona, 6-amino-7,8-ftaloilacridona şi 6-acilamino-7,8-ftaloilacridina.

S-a constatat că efectul batocromic produs de grupele aminice şi benzoilaminice din derivaţii 7,8-ftaloilacridonei este mai pronunţat decît în cazul l-amino-2-benzoilantrachinonei.

Introducerea atomilor de fluor, clor şi a grupelor nitro- şi metilbenzoilamino duce la o intensificare a culorii, iar influenţa substituenţilor scade în seria $F > NO_2 > Cl > CH_3$.

Dokunihin, N. S., Sein, S. M. şi Bogaslavkaia, I. L. **J. obş. himii, 34, nr. 5, mai 1964, p. 1 565—1 569.**

Variaţia nuanţei unor coloranţi de cuvă sub influenţa umidităţii şi a temperaturii. O serie de coloranţi de cuvă policiclici şi mai ales derivaţii benzantronei prezintă particularitatea de a-şi schimba nuanţa vopsirii sub influenţa umidităţii şi a temperaturii.

Autorii au cercetat cauzele acestei instabilităţi, ca obiect de studiu servindu-le fibre naturale şi sintetice vopsite cu violantronă şi izoviolantronă. Ei au stabilit că nuanţa obţinută pe baza coloranţilor din seria benzantronei corespunde stării de asociere parţială a colorantului cu moleculele de apă. La o creştere a umidităţii gradul de asociere creşte, în timp ce prin încălzire sau creştere scade, ceea ce determină variaţia corespunzătoare a nuanţei. Schimbarea nuanţei colorantului atît pe fibră cît şi în soluţie are loc sub influenţa apei şi a altor substanţe care conţin hidrogen. Între acestea şi oxigenul grupelor carbon lice se stabilesc legături de hidrogen care, se presupun, constituie cauza schimbării nuanţelor colorantului.

Babkina, V. G., Dakunibin, N. S. şi Abramova, N. I. **J. prikl. himii, 37, nr. 6, iun. 1964, p. 1 328—1 333.**

Fabricarea coloranţilor, pigmenţilor şi preparatelor de finisare.

Şibanov, I. V. **Biull. tehn. ekon. inform. 17, nr. 4, apr. 1964, p. 19—21.**

Interesul prezentat de procedeele de fixare termică pentru imprimarea fibrelor celulozice şi sintetice.

Ruf, R. **Teintex, 29, nr. 4, apr. 1964, p. 239—253.**

COROZIUNE

Determinarea calităţii lacurilor anticorosive cu ajutorul indicatorilor radioactivi. În prezent industria lacurilor nu dispune de metode obiective şi rapide de determinare a rezistenţei la coroziune a peliculelor. A fost pusă la punct o metodă nouă, bazată pe utilizarea indicatorilor radioactivi. Pentru cercetare s-au folosit soluţii de HCl şi NaCl conţinînd izotopul ^{36}Cl cu un timp de înjumătăţire de $3{,}08.10^5$ ani. Probele de metal acoperite cu pelicule de lacuri erau cufundate în mediul corosiv, iar după terminarea expunerii şi spălării repetate cu apă şi alcool etilic s-au supus la măsurători de radioactivitate. Studiul făcut asupra rezistenţei la coroziune a răşinilor epoxidice, dienformaldehidice şi crezolformaldehidice a confirmat eficacitatea metodei.

Luczak—Teichert, M., Grzeleroski, L. şi Szczepanski, J. **Przem. Chem., 43, nr. 4, apr. 1964, p. 219—220.**

O teorie energetică asupra coroziunii materialelor. Se expune o teorie unitară asupra coroziunii materialelor, fenomenele cuprinse în această denumire fiind considerate procese de transformare a energiei pe scara microstructurii materialelor. În teoria sa, autorul foloseşte noţiunea de energie de activare în mediu corodant. Amorsarea fenomenelor de coroziune de către această energie trebuie să învingă bariera de potenţial din mediul corodat, respectiv energia de reţea a mediului corodat, conform relaţiei generale $E_a \geqslant E$.

După cum fenomenele de coroziune sînt amorsate prin adsorbţie fizică şi se activează prin sorbţie chimică, protecţia anticorosivă are la bază procesul invers de desorbţie. Fenomenele de desorbţie explică activitatea favorabilă a inhibitorilor, efectul repulsiei stratului dublu electric şi fenomenele de ionizare.

Moraru, D. **Ind. Chim. belge, 29, nr. 5. mai 1964, p. 461—470.**

LACURI ŞI VOPSELE

Şelac oxalchilat. Şelacurile oxalchilate reprezintă o nouă clasă de derivaţi ai şelacului care manifestă proprietăţi tehnice valoroase. Ele se obţin prin poliadiţia epoxizilor pe şelac, în prezenţa unor catalizatori bazici, fără adaos de dizolvant. Drept catalizatori se pot folosi alcoxizi şi hidroxidul de benziltrimetilamoniu. Operaţia se efectuează în autoclave la 50—80°C.

În funcţie de gradul de oxalchilare, noii derivaţi ai şelacului sînt produse solide elastomere sau viscoase. El se utilizează la fabricarea lacurilor pentru folii metalice, ca plastifianţi şi agenţi antistatici, ca agenţi auxiliari de dispersie pentru pigmenţi organici şi anorganici, ca aditivi pentru lacuri de păr etc.

Schmalz, H. F. **Farbe u. Lack, 70, nr. 6, iun. 1964, p. 441—442.**

Asupra adsorbţiei lianţilor pe pigmenţi. S-a cercetat adsorbţia lianţilor pe pigmenţi, lucrîndu-se cu materiale (pigmenţi, dizolvanţi şi lianţi) folosite în producţie, adică de calitate tehnică, intr-un domeniu cît se poate de larg de concentraţie de lianţi. În multe din cazuri a rezultat o formă unitară de izotermă cu un maxim la concentraţia de 3%. Cantităţile adsorbite depind în mare măsură de mărimea suprafeţei pigmentului. Pe de altă parte, s-a constatat că adsorbţia specifică este mai mult influenţată de natura liantului şi a solventului decît de natura pigmentului; poziţia maximului de adsorbţie şi mărimea cantităţilor de pigmenţi adsorbite pe unitatea de suprafaţă depind în primul rînd de proprietăţile soluţiei de liant.

Schütte, H. **Plaste u. Kautschuk, 11, nr. 4, apr. 1964, p. 248—250.**

RĂŞINI SINTETICE

Chimia unor noi pelicule şi fibre cu înaltă stabilitate termică. Majoritatea polimerilor, fibrelor, peliculelor şi elastomerilor care se cunosc astăzi prezintă pe lîngă o serie de calităţi remarcabile şi o deficienţă majoră. Aceasta constă în stabilitatea lor termică redusă (cel mult pînă la 300°C).

Începînd cu anul 1959 au fost elaboraţi o serie de polimeri cu punct de topire foarte înalt. Sinteza şi proprietăţile acestora sînt descrise de autor în lucrare. Printre acestea o atenţie deosebită se acordă peliculelor pe bază de polimeri ai unor hidrocarburi (poli-*p*-fenilen, poliacen), polimeri ai acidului hidroxibenzoic, polibenzimidazol, polifeniltriazol, polipiromelitimidă şi fibrelor din politereftamide alifatice, polioxadiazol şi cele pe bază de poliacrilonitril ciclizat.

Wallenberger, F. T. **Angew. Chem. 76, nr. 11, iun. 1964, p. 484—494.**

Polimetilena din diazometan şi diboran. Se descrie o nouă metodă de obţinere a polimetilenei pe baza reacţiei unei soluţii eterice de diazometan (0,016 moli) cu 1 mol dibrom, în mediu de tetrahidrofuran, la temperatura camerei. Obţinut cu un randament aproape teoretic, polimerul astfel rezultat prezintă un grad înalt de cristalinitate şi un punct de topire de 136°C. Pe baza spectrului IR s-a putut stabili că raportul dintre grupele metil şi metilenice este 1:1 000. Polimetilena aceasta conţine 1,02% bor, avînd o masă moleculară peste 20 000.

Importanţa majoră a acestei metode de sinteză a polimetilenei constă în faptul că se obţine un produs cu o structură aproape exclusiv liniară.

Dorion, S. H., Polchlopek, S. E. şi Sheers, E. H. **Angew. Chem., 76, nr. 11, iun. 1964, p. 495—496.**

Protecţia unor suprafeţe cu materiale plastice. Realizări noi în domeniul foliilor, benzilor şi altor acoperiri. Printre recentele realizări din domeniul protecţiei suprafeţelor unor aparate sau conducte cu materiale plastice se numără foliile duble de poliizobutilenă/polietilenă, foliile pe bază de polieteri cloruraţi, combinaţiile de grafit şi

răşină fenolică, deosebit de rezistente din punct de vedere termic, foliile de polifluoretilenă-propilenă şi cele de polietilenă clorsulfonată. Printre polimerii utilizaţi pentru acoperirea directă a suprafeţelor, autorul descrie poliesterii armaţi cu fibre de sticlă şi răşinile fenolice cu armătură de oţel.

O deosebită atenţie se acordă de asemenea în ultimul timp pentru astfel de utilizări, policlorurii de vinil rigide între două structuri de poliester armate cu fibre de sticlă.

Autorul prezintă şi o serie de indicaţii importante în ceea ce priveşte aplicarea, rezistenţa termică şi chimică a materialelor descrise.

Klant, H. **Kunststoffe, 54, nr. 5, mai 1964, p. 278—281.**

Influenţa emulgatorului asupra reacţiei de obţinere a policarbonaţilor pe bază de diclordifenilpropan prin policondensare interfacială. Metoda cea mai recentă pentru obţinerea poliesterilor acidului carbonic — policarbonaţii — o constituie policondensarea interfacială. Din punct de vedere teoretic, acest proces este destul de complicat, mersul policondensării fiind influenţat de o serie de factori, printre care emulgatorii au un rol principal.

Studiind obţinerea policarbonaţilor pe bază de 2,2-(3,3′-diclor-4,4′-dioxidifenil)-propan şi fosgen, în diferite medii organice, autorii au stabilit că procesul de policondensare şi calitatea produsului obţinut depind de natura mediului organic şi de cea a emulgatorului folosit.

Drept fază organică au fost folosiţi tetraclorura de carbon şi clorura de metilen, iar ca emulgatori au fost încercaţi: trilon B (sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic), emulgatorul A (sărurile cuaternare de amoniu ale derivaţilor dietilaminometilenici ai eterilor polietilenglicolului cu izooctilfenolul), OP-7 (eterul polietilenglicolic al izooctilfenolului), necalul (amestecul de săruri de sodiu ale acizilor mono-, ditri- şi terţbutilnaftalinsulfonici) şi avirolul (amestec de esteri ai alcoolului butilic cu acizii sulfuric şi oleic). Dintre aceştia, rezultate optime au fost obţinute cu trilon B şi emulgatorul A, iar drept fază organică se poate recomanda clorura de metilen.

Smirnova, O. V., Losev, I. P. Erofeeva, I. P. şi Zilberman, E. G. **Plast. massi nr. 5, mai 1964, p. 13—15.**

Textolit pe bază de răşină melaminoformaldehidică modificată cu acetonă. Răşinile melaminoformaldehidice se caracterizează printr-o foarte bună stabilitate termică, adeziune excepţională şi alte calităţi remarcabile. Un dezavantaj mare îl constituie însă stabilitatea redusă a soluţiilor concentrate ale acestei răşini.

Pentru a elimina acest neajuns, autorii au elaborat o nouă metodă de obţinere a răşinilor melaminoformaldehidice modificate cu acetonă. Reacţia de policondensare se efectuează la 70—75°C, timp de 35—45 min, la pH = 7—7,5, folosind drept catalizator o soluţie de 25% amoniac. S-a constatat că în cazul adăugării de acetonă aceasta participă direct în procesul de formare a răşinii.

Textolitul obţinut pe baza acestei răşini şi ţesătură de bumbac se caracterizează prin proprietăţi hidrofobe, fizico-mecanice şi dielectrice excelente.

Kamenski, I. V., Tepelev, A. S. şi Iakuşina, T. V. **Plast. massi nr. 5, mai 1964, p. 67—68.**

Polimerizarea alcalină a caprolactamei. XII. Activatori ai polimerizării alcaline a caprolactamei. Studiul polimerizării alcaline a caprolactamei a avut drept scop clasificarea şi compararea activatorilor cunoscuţi pînă acum, permiţînd totodată autorilor să facă unele completări interesante în acest domeniu. Astfel, s-a stabilit activitatea pentru această reacţie de polimerizare a unor amide, lucru necunoscut pînă acum.

Influenţa pozitivă a activatorilor se datoreşte unei structuri specifice: $X-N\underset{\llcorner(CH_2)\lrcorner_n}{\!\!\!

Îngrăşăminte granulate cu insecticide pentru porumb. Utilizarea îngrăşămintelor granulate asociate cu insecticide organice cu clor se extinde din ce în ce mai mult. Consumul de îngrăşăminte (de obicei superfosfat) la un hectar constituie de obicei 50 kg, iar conţinutul de insecticide în acestea este de 2—3%. S-a stabilit experimental că utilizarea îngrăşămintelor cu insecticide organice cu clor stimulează dezvoltarea porumbului, scade gradul de dăunare şi măreşte recolta. Cea mai eficace s-a dovedit a fi acţiunea superfosfatului (50 kg/ha) cu un conţinut de 3% heptaclor sau aldrin sau cu un amestec de heptaclor şi aldrin în raportul 1,5%: 1,5%. Totuşi, după părerea autorilor, adaosurile de insecticide sînt indicate numai în zonele cu suficientă umiditate.

Arutiunova, E. V. **Zascita rastenii, 9, nr. 4, 1964, p. 14—16.**

Acţiunea simazinului şi atrazinului asupra dezvoltării microorganismelor din sol. Autorii au urmărit influenţa simazinului şi atrazinului asupra microflorei rizosferei unor culturi agricole (porumb, ovăz, mazăre, lupin) şi lămurirea capacităţii microorganismelor de a folosi aceste ierbicide în procesul activităţii lor vitale.

Experienţele de cîmp au arătat că simazinul şi atrazinul nu au acţiune toxică asupra microflorei din rizosfera plantelor studiate. Aceste ierbicide favorizează dezvoltarea bacteriilor amonificatoare, nitrificatoare şi denitrificatoare, a actinomicetilor şi a bacteriilor *lastridium Pasteurianum.*

În ceea ce priveşte asimilarea simazinului şi atrazinului de către microorganisme, ea diferă de la un tip la altul, simazinul fiind în general mai accesibil decît atrazinul.

Kozlova, E. I., Belousova, A. A. şi Vandarieva, **V. S. Agrobiologhiia, 29, nr. 2, mart.-apr. 1964, p. 271—277.**

Metode noi de sinteză a pirimidinelor.

Kröhnke, F., Schmidt, E. şi Zecher, W. **Chem. Ber. 97, nr. 4, apr. 1964, p. 1 163—1 176.**

Contribuţia chimiei la apărarea culturilor.

Guy, R. **Chim. et. Ind., 91. nr, 5, mai 1964, p. 535—538.**

CHIMIE ANALITICĂ

Aparat de combustie pentru analiza unor probe ce conţin pesticide marcate cu ^{14}C. Autorii descriu o aparatură simplă pentru combustia unor probe de natură biologică, care conţin pesticide marcate cu izotopi ^{14}C. Partea principală a aparatului constă dintr-un vas de absorbţie pentru bioxid de carbon, un element pentru combustie şi o coloană pentru absorbţia bioxidului de carbon radioactiv. Determinarea acestuia poate fi efectuată sub formă de carbonat de bariu radioactiv sau înlocuind sistemul de absorbţie pentru bioxidul de carbon radioactiv cu o trapă umplută cu o soluţie de etanolamină în metilcelosolv, care serveşte ulterior pentru măsurarea radioactivităţii prin scintilaţie.

O astfel de aparatură prevăzută cu două trenuri de combustie paralele poate servi la efectuarea de 16—20 analize pe zi.

Smith, G. N., Ludwig, P. D., Wirght, K. C. şi Bauriedel, **W. R. J. Agr. Food. Chem. 12, nr. 2, apr. 1964, p. 172—175.**

Determinarea reziduurilor de dodină în fructe. Dodina — acetatul dodecilguanidinei — serveşte drept fungicid pentru o serie de fructe. O importanţă majoră prezintă determinarea urmelor din această substanţă în aceste fructe.

Autorii studiază în acest scop metoda propusă de Steller aducînd unele îmbunătăţiri. Astfel, pulpa fructelor este macerată iniţial într-un amestec de 2:1 etanol-cloroform după care acetatul de dodecilguanidină este complexat cu roşu de bromcrezol într-o soluţie de apă-alcool. Urmează extracţia complexului cu cloroform şi hidroliza cu soluţia apoasă de hidroxid de sodiu. Sarea de sodiu a indicatorului astfel obţinută în soluţie apoasă este determinată cantitativ pe cale spectrofotometrică.

Pasarela, R. J. **Assoc. Off. Agric. Chem. 47, nr. 2, apr. 1964, p. 300—303.**

Metodă pentru determinarea conţinutului catenelor de α- şi β-globină în amestecuri. Diferenţele care apar în sturctura primară a catenelor de α- şi β-globină permit separarea acestora în scopuri analitice. Se descrie o metodă simplă de determinare cantitativă a catenelor de α- şi β-globină aflate în amestec, bazată pe determinarea conţinutului de arginină şi histidină scindate din catene prin hidroliză, sub acţiunea chimotripsinei. Globina s-a izolat din hemoglobina umană prin metoda cu acid clorhidric şi acetonă. Catenele libere de α- şi β-globină s-au obţinut cromatografic pe Amberlite IRC-50. Acestea s-au tratat cu chimotripsină şi apoi s-au separat arginina şi histidina prin electroforeză. Determinarea concentraţiei acestora s-a făcut prin comparare cu etaloane-standard şi colorimetric.

Holeysovska, H., Holeysovsky, V. şi Vodrazka, Z. **Collect. czechoslov. chem. Commun., 29, nr. 5, mai 1964, p. 1 284—1 286.**

Determinarea prin spectrometrie de emisie a beriliului din apele de sondă, folosind arcul de plasmă. Determinarea şi corelarea constituenţilor minori şi majori din apele de sondă contribuie la interpretarea şi stabilirea teoriilor asupra migrării speciilor chimice sau a ciclului geologic. În acest sens determinarea beriliului şi a derivaţilor săi pare să fie de deosebit folos.

Se descrie o metodă pentru determinarea beriliului în apele de sondă, folosind spectrometria de emisie cu un arc de plasmă. Beriliul se extrage din ape de sondă, sintetice şi naturale, cu ajutorul cloroformului şi acetilacetonei; extractul se aspiră direct în arcul de plasmă, iar intensitatea de emisie a beriliului se înregistrează pe plăci fotografice.

Metoda este atît de sensibilă încît permite decelarea a mai puţin de 1 p.p.m. beriliu.

Collins, A. G. şi Pearson, C. A. **Analyt. Chem., 46, nr. 4, apr. 1964, p. 787—789.**

Determinarea seleniului în materiale semiconductoare prin metoda cu fluorescenţă. Pentru determinarea unor cantităţi de ordinul microgramelor de seleniu în arsen, galiu, indiu, antimoniu şi bismut metalic s-a folosit o variantă bazată pe fluorescenţă a metodei cunoscute de determinare a seleniului cu diaminobenzidină. Varianta se bazează pe reacţia seleniului cu 3,3'-diaminobenzidină; rezultă piazoselenol, care se poate extrage în stratul organic şi care produce fluorescenţă. Drept complexon s-a utilizat trilon B. În intervale ale concentraţiilor cuprinse între 0,02—0,2 şi 0,1—1 μg se constată o variaţie liniară a intensităţii fluorescenţei piazoselenolului în funcţie de conţinutul acestuia în soluţie. Sensibilitatea metodei este de $1-2.10^{-3}$% în cazul unei probe de 0,5 g.

Vladimirov, V. M. şi Kucimistaia, G. I. **Zavods. labor. 30, nr. 5, mai 1964, p. 528—529.**

Determinarea bioxidului de carbon în apa de alimentare a cazanelor de abur. Determinarea bioxidului de carbon în apa de alimentare pentru instalaţiile moderne şi, mai ales, pentru cazanele de abur prezintă o importanţă majoră avînd în vedere efectul corosiv al acestuia.

Autorii propun o metodă simplă şi exactă pentru determinarea unor concentraţii foarte mici de bioxid de carbon în apă (0,01—0,05 p.p.m), bazată pe separarea acestor cantităţi de gaz prin fierbere şi analiza lor prin cromatografie de gaze.

Se descriu aparatura folosită atît pentru partea extractivă cît şi pentru cea de cromatografie, tehnica de efectuare a operaţiilor şi rezultatele obţinute cu amestecuri sintetice.

Gaunt, H. şi Shanks, C. **Chem. and. Ind., nr. 16, apr. 1964, p. 651—653.**

Titrări în înaltă frecvenţă. I. Determinarea argentometrică a halogenurilor şi tiocianaţilor în metanol.

Grey, P. şi Cave, G. C. B. **Canad. J. Chem., 42, nr. 4, apr. 1964, p. 770—780.**

Determinarea zirconiului în prezenţa hafniului prin metoda spectrofotometriei diferenţiale cu ajutorul arsenazo-III.

Melceakova, N. V., Trubeţkaia, N. I. şi Peşkova. V. M. **Vestnik Mosk. Univ., Seria II Himiia, nr. 2, apr.-mai 1964, p. 45—49.**

DIVERSE

Aplicarea catalizei heterogene la purificarea aerului. Cercetările efectuate în vederea cunoaşterii impurităţilor din aer au arătat că acestea se pot împărţi în general în două grupe mari: praful, pe de o parte, şi substanţele gazoase şi aerosolii, pe de altă parte. A doua grupă este alcătuită, în cea mai mare parte, din substanţe de natură organică, anume din hidrocarburi, care prin ardere pot fi transformate în bioxid de carbon şi vapori de apă. Temperatura necesară pentru arderea substanţelor organice care impurifică aerul este de 850—950°C, în instalaţii de combustie cu flacără. Această temperatură poate fi coborîtă la 250—350°C dacă se intercalează un catalizator metalic. Perioada de viaţă a unui asemenea catalizator este 25 000 pînă la 35 000 ore de lucru. Cum însă, în multe procese industriale, aerul rezultat conţine şi praf, elementele catalizatorului trebuie spălate periodic în vederea îndepărtării particulelor mici de praf. Prin construcţia lor în formă de cutie, catalizatorii metalici folosiţi în scopul purificării aerului pot fi montaţi şi spălaţi cu uşurinţă.

Betz, E. C. Fette. Seifen. Anstrichmittel, 66, nr. 4, apr. 1964, p. 307—310.

Desalinarea apei în pat fluidizat. Patul fluidizat este un mediu de transfer direct de căldură pentru desalinarea apei de mare. El reprezintă o tehnică complet nouă de evaporare care elimină formarea depunerilor, generează vapori la înaltă presiune şi lucrează cu capacităţi mari. Operaţia procesului propus este similară aceleia în cazul procesului de cracare catalitică în pat fluidizat folosit în industria petrochimică. Se discută rezultatele experimentale obţinute şi se prezintă proiectul instalaţiei. De asemenea se indică un calcul economic al procesului.

Kanyok, J. şi Brodkey, R. S. Ind. Engng. Chem. 56, nr. 4. apr. 1964, p. 34—37.

Utilizarea produselor de sinteză în locul materiilor prime alimentare. Se arată necesitatea economică a reducerii consumului de materii prime alimentare pentru scopuri tehnice şi se indică căile posibile de reducere a acestui consum. Cantităţile mari de alcool etilic produs din materii prime alimentare, consumate în industria cauciucului, a lacurilor şi vopselelor, în fabricarea acidului acetic, a dizolvanţilor etc., pot fi înlocuite integral prin alcool etilic de sinteză. Producerea alcoolului butilic de sinteză duce la economisirea a mii de tone făină. În prezent, există metode pentru obţinerea alcoolilor menţionaţi pe cale de sinteză, la puritate echivalentă cu a celor obţinuţi prin fermentare. Dezvoltarea industriei detergenţilor şi a acizilor graşi sintetici pentru producţia săpunului reduce mult consumul de grăsimi vegetale alimentare.

Amidonul şi dextrina pot fi înlocuiţi prin produse sintetice, ca: carboximetilceluloza, alcoolul polivinilic, emulsia de polivinilacetat, oxietilceluloza, poliacrilamida etc., iar cazeina şi albumina — prin răşini carbamidice.

Matevosov, R. D. Biul'. tehn. econ. inform. 17, nr. 5, mai 1964, p. 20—22.

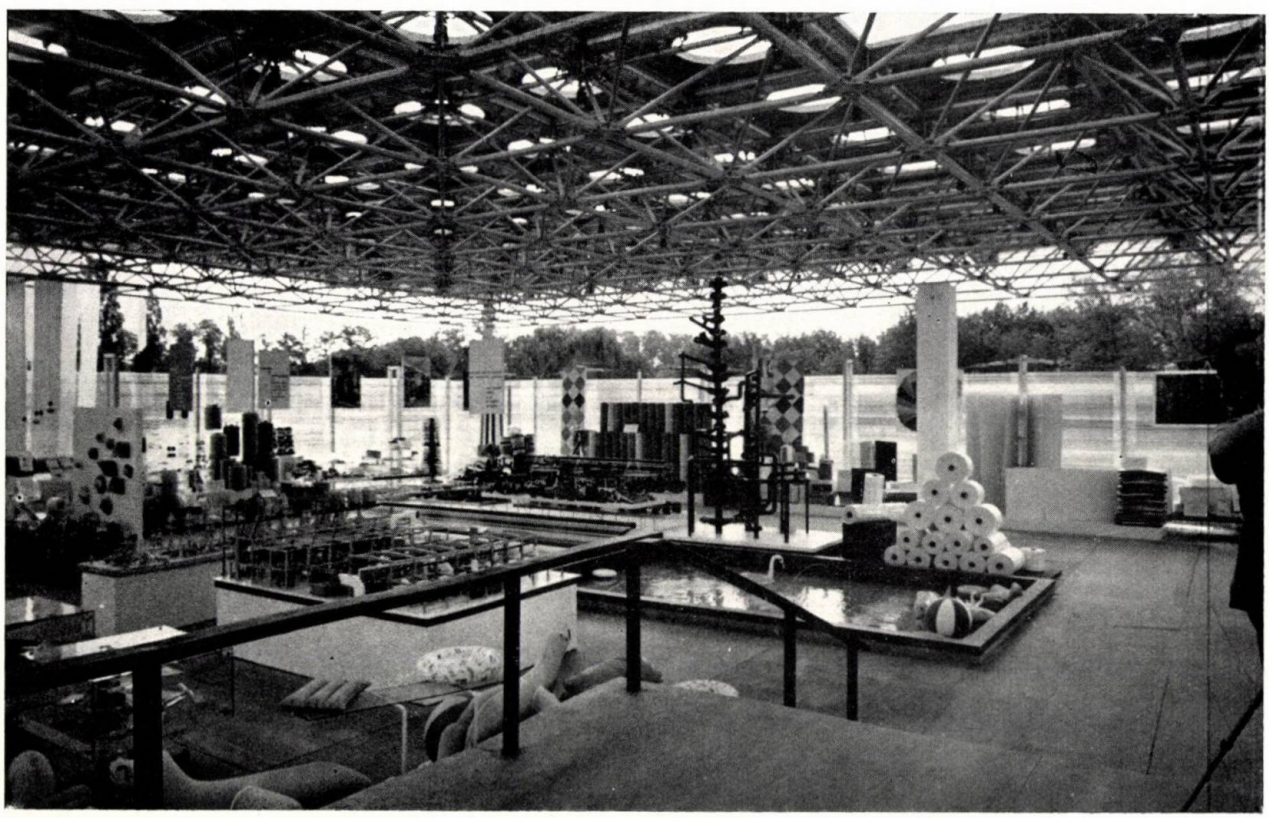
Calculul echilibrelor chimice complexe cu ajutorul maşinii de calcul automate. S-a aplicat metoda minimalizării energiei libere pentru calculul compoziţiei unor amestecuri complexe de gaze ideale aflate în echilibru chimic. Calculul pentru amestecuri care conţin maximum 20 de componente durează în cazul maşinii NE 803B între 1 şi 5 min.

Se expun principiile teoretice de funcţionare a maşinii de calcul şi se arată rezultatele obţinute în cazul unei serii de procese chimice, ca: oxidarea propanului, sinteza metilaminei, izomerizarea xilenului, oxidarea parţială a metanului.

Merek, J. şi Holuvb. R. Collect. czechoslov. chem. Commun., 29, nr. 5, mai 1964, p. 1 085—1 093.

Ţiţeiul drept sursă de proteine şi vitamine. Se redau rezultatele cercetărilor efectuate în cadrul «Société Francaise des Pétroles» cu începere din anul 1957 asupra obţinerii proteinelor şi vitaminelor din ţiţei prin procese biochimice. Au fost identificate o serie de bacterii şi fermenţi care pot realiza biosinteza proteinelor consumînd hidrocarburile parafinice din ţiţeiuri. Se dă schema tehnologică a unei instalaţii de deparafinare microbiologică a ţiţeiului. Se dau caracteristicile proteinelor şi ale uor vitamine obţinute din ţiţei şi date asupra economicităţii procesului.

Molinski, S. Chemik, 17, nr. 4, apr. 1964, p. 121—123.



De la Expoziţia realizărilor economiei naţionale a R.P.R. — articole din bachelită.

Cărți noi

Barinov, V. E. Instalații de fracționare a gazelor. Editura tehnică, București, 1964, 175 p., 69 fig., 14 tabl., format 152,5 × 215 mm.

Destinată tehnicienilor care lucrează în instalațiile de fracționare a gazelor, lucrarea cuprinde cunoștințe de bază teoretice și practice, necesare exploatării acestor instalații.

După trecerea în revistă a materiilor prime ale petrochimiei, autorul se oprește asupra bazelor fizico-chimice ale separării gazelor, examinînd factorii care determină schimbări ale stării de agregare a componenților care sînt supuși fracționării precum și legile care stabilesc relații între fazele unui sistem gaz-lichid. Sînt apoi prezentate metodele de separare a amestecurilor de gaze: condensarea, rectificarea, absorbția, adsorbția, insistînd asupra factorilor care influențează asupra procesului de separare în fiecare caz.

Schemelor instalațiilor industriale pentru fracționarea gazelor le este consacrat cel mai mare capitol din carte. Pentru fiecare metodă de separare se analizează critic numeroase scheme de instalații industriale. Separările prin condensare — rectificare la temperaturi scăzute și instalațiile de absorbție-rectificare sînt amănunțit expuse. În acest mod sînt studiate diferite scheme industriale pentru separarea gazolinei și pentru separarea gazelor de la cracarea termică sau cracarea catalitică a produselor grele. Sînt subliniați parametrii tehnologici principali ai fiecărei scheme, arătîndu-se avantajele și dezavantajele care le prezintă ca și produsele rezultate. Fracționarea gazelor prin adsorbție este examinată la separarea fracțiunilor propan-butan din gazele bogate, insistîndu-se asupra procesului de hipersorbție în instalațiile de stabilizare a benzinelor. Indicațiile date de Barinov pentru îmbunătățirea funcționării instalațiilor de fracționare reprezintă o preocupare asiduă a acestuia pentru realizarea unor indici ridicați ai instalațiilor de separare a gazelor. Astfel, în cazul procedeelor de absorbție-rectificare se examinează cîteva exemple de funcționare a unor instalații de separare a gazelor de la rafinăriile din Baku arătîndu-se modul de ridicare a productivității schemelor adoptate și de evitare a neajunsurilor ivite în cursul exploatării.

Deși oarecum independentă de operația de fracționare a gazelor, purificării gazelor autorul îi consacră totuși un capitol special. Purificarea gazelor este examinată atît cu adsorbanți lichizi, cît și cu adsorbanți solizi. Se arată purificarea de combinații cu sulf cu soluție de etanolamină sau soluție arseno-alcalină, precum și uscarea gazelor cu adsorbant lichid (dietilenglicol) și cu adsorbant solid (silicagel).

Aparatura folosită în instalațiile de fracționare este descrisă pe larg arătîndu-se construcția, principiul de funcționare și destinația tehnologică. Sînt prezentate coloane de diverse destinații (de rectificare, de stabilizare, absorbere și scrubere) și diverse tipuri: cu umplutură și cu talere, scoțînd în evidență avantajele fiecărui model de taler și randamentul talerului. Sînt trecute în revistă și alte agregate ale acestor instalații: compresoare, separatoare, pompe etc. Reține atenția folosirea cromatografelor pentru controlul continuu al compoziției gazelor de fracționare și dirijarea procesului cu ajutorul acestor aparate montate chiar pe instalații.

Beregovski, V. I., Bregman, R. V., Danilova, L. A., Kozîrev, V. S., Tarasov, B. E., Teper, V. S., și Fominîh, E. G. Valorificarea complexă a cenușilor de pirită. Metallurghizdat, Moscova, 1963, 72 p., format 152,5 × 215 mm.

Valorificarea complexă a cenușilor de pirită prezintă actualmente pe plan mondial o problemă de deosebită importanță tehnică, atît din punctul de vedere al recuperării cantităților de metale neferoase și rare conținute în cenuși, cît și prin posibilitățile pe care le oferă de a folosi reziduul rămas după extracție drept minereu de fier.

În lucrare se face o sinteză generală privind cenușile de pirită. Astfel, se prezintă:

— cenușile de pirită drept materie primă complexă, indicîndu-se compozițiile diferitelor tipuri de cenuși și posibilitățile de valorificare ale cenușilor;

— diferitele utilizări ale cenușilor (în siderurgie, ca fondant în metalurgia neferoasă, ca microîngrășămînt în agricultură,ca adaos la fabricarea cimentului, etc);

— o scurtă privire asupra pieței mondiale a cenușilor de pirită.

Într-un capitol separat sînt clasificate și expuse metodele aplicate în prezent pe plan mondial pentru prelucrarea cenușilor de pirită, atît cele folosite la scară industrială cît și cele în curs de cercetare. Sînt tratate: prăjirea clorurantă la temperatură joasă, prăjirea clorurant-volatilizantă, prăjirea sulfatizantă, procedeele de leșiere directă, procedee combinate fizice și chimice.

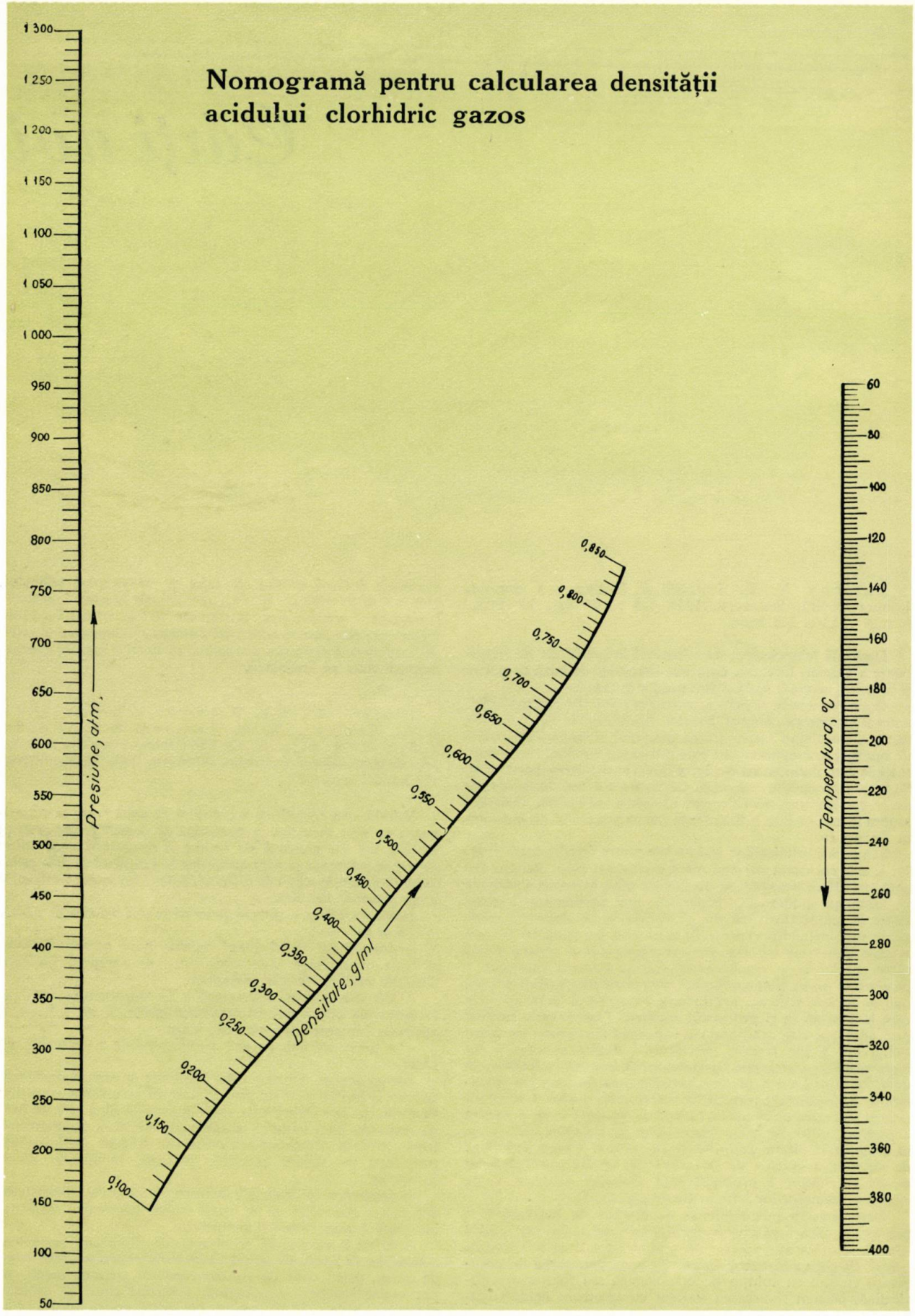
În continuare se tratează cenușile de pirită ca minereu de fier pentru siderurgie și se arată indicii tehnologici obținuți în furnale în cazul folosirii cenușilor.

Referitor la avantajele economice ale valorificării complexe a cenușilor de pirită se arată că în cazul prelucrării unei tone de cenuși, ținînd cont de randamentele de extracție medii, se pot obține beneficii importante, totalizînd circa 36 ruble/t, repartizate astfel: 72% pentru fier, 10% pentru cupru, 7% pentru cobalt, 6% pentru aur și argint, 4% pentru zinc și circa 1% pentru restul de metale extractibile.

Lucrarea prezintă un deosebit interes pentru specialiștii din industria acidului sulfuric, siderurgie și cercetătorii interesați în problema valorificării cenușilor de pirită.

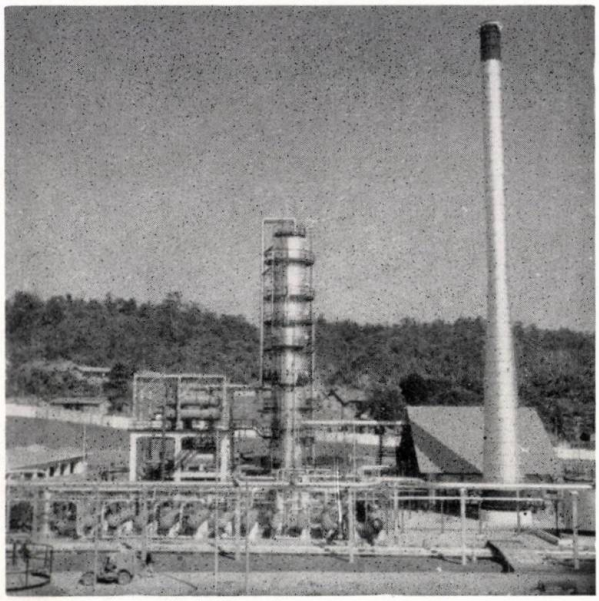
ORSZÁGOS MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONTI KÖNYVTÁR FS

Nomogramă pentru calcularea densității acidului clorhidric gazos



REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 14.72.10/176 Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 5. Index 43 404. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11 759/1962.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică «Arta grafică», Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București.



POUR LA CONSTRUCTION DE FABRIQUES CHIMIQUES ET PETROCHIMIQUES

grâce aux instituts spécialisés et aux usines de la R.P.R. assure l'exécution sur place, en laboratoire et dans des stations-pilote, de recherches concernant les matières premières en vue d'établir le procédé technologique optimum; élabore les projets nécessaires; assure la livraison, à bref délai, d'outillages de qualité supérieure.

Le montage et la mise en route des installations, ainsi que la formation des cadres chargés de les desservir sont effectués par des spécialistes roumains hautement qualifiés.

INDUSTRIALEXPORT

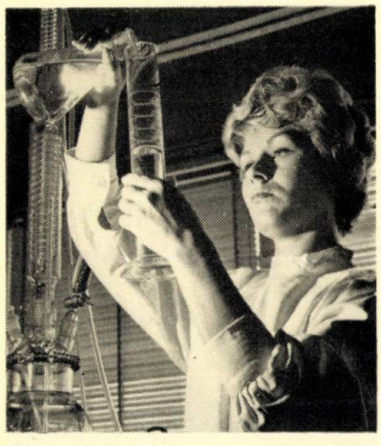
BUCHAREST—RUMANIA
2, Gabriel Péri Street — Telex 224 — Telephone 116

FOR THE SETTING UP OF CHEMICAL AND PETROCHEMICAL FACTORIES

secures on the spot, in laboratories and pilot plants, through the specialized Rumanian institutes and works the carrying out of studies concerning raw materials in view of establishing the optimum technological process; draws up any designs required; ensures the prompt delivery o high quality equipment.

Mounting and commissioning as well as the training of operators are provided by highly skilled Roumanian specialists.

INDUSTRIALEXPORT

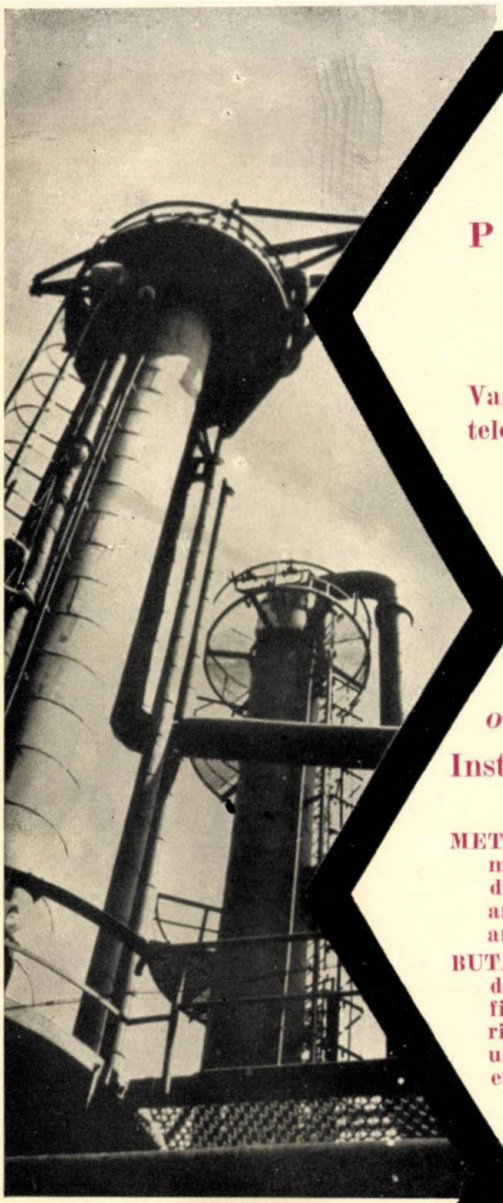


PYREX France, sinonim cu economie şi siguranţă

Materialul dv. marcat PYREX FRANCE este cel mai robust şi va dura cel mai mult. Fabricată cu nisipuri de Fontainebleau, cele mai pure din lume, sticlăria PYREX este perfect transparentă şi de deosebită puritate. Calităţile ei sînt invariabile: rezistenţă la şocuri termice şi mecanice, nealterare chimică.

SOVIREL

27. rue de la Michodière, PARIS-2e - FRANCE
Tél.: 742-23-49 - Telex: 23990-Adresa telefonică: SOVIREL-PARIS



POLIMEX

SOCIETATE POLONEZĂ
DE EXPORT ŞI IMPORT
DE MAŞINI SRL

Varşovia Czakiego 7/9
telefon 26 94 91 telex 81271, 81274

oferă

Instalaţii pentru fabricarea alcoolurilor sintetice

METANOL — din gaz de apă sau din metan;
dispozitivele pentru prepararea amestecului gazos sînt livrate pentru ambele cazuri.

BUTANOL şi OCTANOL — din aldehidă acetică. Cele două produse pot fi fabricate în două instalaţii diferite sau în una singură, după care urmează dispozitive speciale pentru etapa finală de sinteză.

Instalaţie pentru fabricarea butanolului prin procedeul de fermentaţie

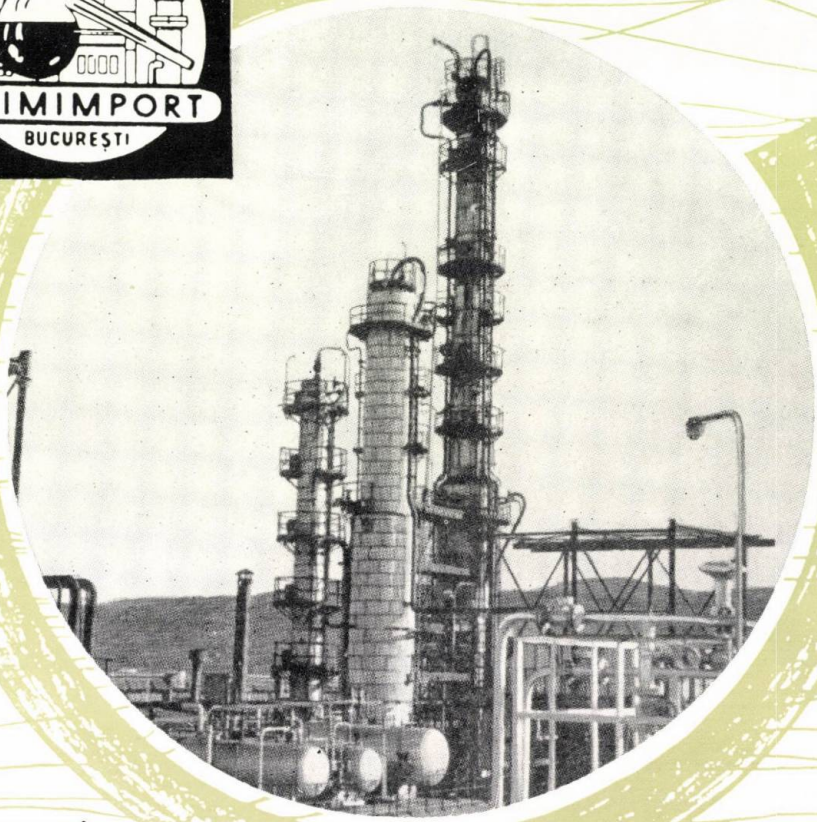
Ca materie primă se foloseşte melasa de sfeclă.
Făina de orz sau de porumb poate folosi ca materie auxiliară.
Butanolul obţinut prin procedeul de fermentaţie este de calitate mult superioară butanolului de sinteză.

POLIMEX

Pentru informaţii adresaţi-vă

Ambasadei Republicii Populare Polone
Consilier comercial
Bd. Aviatorilor 24
Bucureşti

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI



Un produit chimique d'une grande purete

LE METHANOL SYNTHÉTIQUE ROUMAIN 99,8%

livraisons en cisternes ou tambours metaliques. Exporteur unique pour la Roumanie:

CHIMIMPORT
Bucharest

BUCAREST, 10, BOULEVARD REPUBLICII TÉLÉPHONE: 16.06.36 TELEX: 215
BOÎTE POSTALE 525 TÉLÉGRAMMES: CHIMIMPORT — BUCAREST

COMPRIMAREA GAZELOR FĂRĂ LUBRIFIANT

INDUSTRII CHIMICE

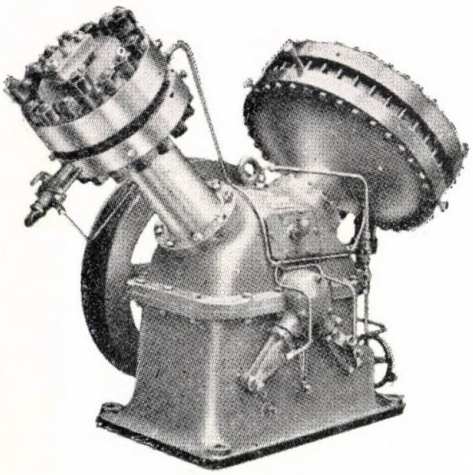
COMPRESOARE CU MEMBRANĂ

pentru toate gazele perfect pure, presiuni pînă la **2 000 kg/cm²**.

Modele în oțel inoxidabil, monel, titan, etc., pentru **gaze corosive** cu cap independent pentru gaze **periculoase sau radioactive**

COMPRESOARE
și
POMPE DE CIRCULAȚIE

cu membrană pentru orice gaz la toate presiunile



ENERGIE NUCLEARĂ

POMPE CU MEMBRANĂ

pentru orice lichide, toate presiunile,

cu debit fix sau reglabil în mers,

cu cap independent pentru lichide **periculoase sau radioactive.**

POMPE DOZATOARE

cu membrană la toate presiunile

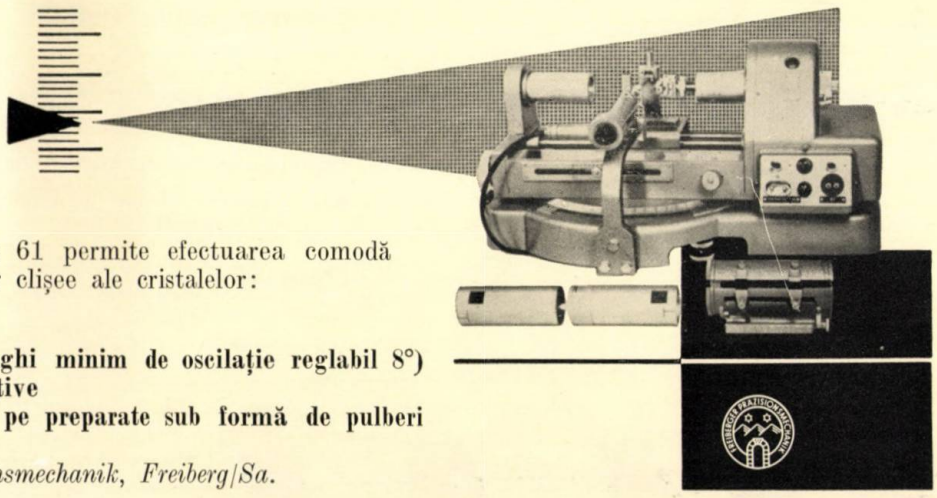
PULSOMETRE CU MEMBRANĂ

amplitudine și frecvență reglabile

CORBLIN

78 — 80 Boulevard Saint Marcel
Paris (5°), telefon 707 — 35 — 19
FRANCE
Telex 25905 Corblin Paris

GONIOMETRUL WEISSENBERG 61



Goniometrul Weissenberg 61 permite efectuarea comodă și precisă a următoarelor clișee ale cristalelor:

Clișee Weissenberg
Clișee de oscilație (unghi minim de oscilație reglabil 8°)
Clișee de cristale rotative
Clișee Debye-Scherrer pe preparate sub formă de pulberi

VEB Freiberger Präzisionsmechanik, Freiberg/Sa.

Exportator:

Deutsche Export- und Importgesellschaft Feinmechanik-Optik m.b.H. Berlin C2, Schickler-Str. 7
Republica Democrată Germană

Uzina 1 MAI

Produse fitofarmaceutice

Heclotox 1,5% HCH
Heclotox 3% HCH
Duplitox (3% HCH + 3,5% DDT)
Concentrate emulsionabile
Diclordon sodic
Tiradin
Cartofin
Rozan
Antan
Rozitan

Insecticide soluții (BLC)

Detexan 3,5% DDT
Deparatox (1% HCH + 3,5% DDT)
Novitox
Detexan super
Deparatox super
Hortofor

Produse farmaceutice

Acid boric
Carbonat bazic de magneziu
Oxid de magneziu
Sulfat de bariu
Oxigen medicinal
Sublimat corosiv

Produse anorganice tehnice

Acid boric
Borax
Clorură de bariu cristalizată
Sulfat de bariu pastă
Sublimat corosiv
Carbonat bazic de magneziu
Oxid de magneziu

Săruri galvanice

Săruri pentru tratamente termice

Stabilizatori pentru materiale plastice

Sulfat tribazic de plumb
Săpun de plumb
Săpun de stearat de calciu
Borat de calciu
Ortosilicat de plumb

Produse antiincendiare

Praf unic special
Praf unic obișnuit
Ignifug textil
Pulvogen

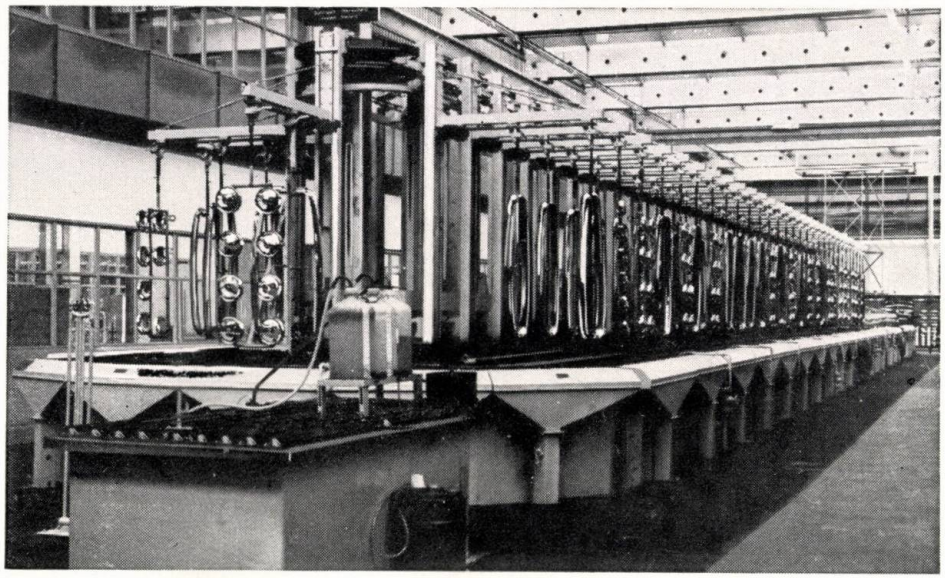
Îngrășăminte mixte (pentru legume, pomi și fructe)

Argon pentru corpuri de iluminat și argon pentru sudură în atmosferă de gaz inert

Oxigen

UZINA 9 MAI

BUCUREȘTI
Bd. ION ȘULEA
nr. 246 bis
TELEFON 21.20.80



GALVANOTEHNICĂ
MODERNĂ

BLASBERG livrează:

Produse cu destinație specială

Instalații de mare capacitate și unități de automatizare pentru toate procedeele de înnobilare a suprafeței.
Instalații speciale pentru neutralizarea apelor reziduale.
Chimicale și preparate de mare eficacitate pentru orice tip de tratament superficial al metalelor pe cale galvanică și chimică.
Instalații de automatizare complexă cu program.
Băi de nichelare strălucitoare de mare productivitate pentru densități de curent de pînă la 16 A/dm².
Băi de cromare dură.
Băi de cromare cu autoreglare.
Protectoare de crom pentru evitarea degajării de vapori toxici din băi.
Băi de metale nobile.
Băi de cuprare strălucitoare, acide și alcaline.
Băi de zincare și cadmiere strălucitoare.
Băi de cositorire strălucitoare.
Eloxal strălucitor.
Paste lichide de abraziune și polisare.
Baie de zincare „Helios" ZF—TR.
Baie de zincare „Helios" ZF.
Baie de cositorire strălucitoare „Stannastar".

CONSULTAȚII TEHNICE GRATUITE

BLASBERG

Friedr. Blasberg, Solingen
G. m. b. H. & Co. KG
Spezialfabrik für Galvanotechnik
Telefon (02122) 78061 · 565 Solingen-Merscheid · FS 08514835
REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ

FABRICA CHIMICĂ

mărășești

PRODUCE:

CLEI DE OASE
CLEI DE PIELE
FĂINĂ DE OASE CALCINATE
FĂINĂ DE OASE BRUTE
GRĂSIMI ANIMALE
CĂRBUNE ANIMAL TEHNIC
SPUMOGEN
GELATINĂ

Sortimentul nostru de

s o l v e n ţ i

s-a lărgit considerabil în ultimii ani. Ei constituie o parte apreciabilă din producţia de mărfuri a uzinei noastre, fiind utilizaţi ca solvenţi în industria lacurilor, a mătăsii artificiale, a esenţelor de parfumuri, a peliculelor fotografice, precum şi în industria farmaceutică, la fabricarea răşinilor şi cerurilor şi ca materie primă pentru fabricarea produselor fitofarmaceutice.

Vă stăm la dispoziţie cu sfatul nostru tehnic pentru utilizările speciale ale acestor solvenţi în diferite domenii.

Informaţii pentru export la:
Deutscher Innen- und Aussenhandel Chemie Berlin C 2
Georgenkirchplatz 6—12

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA SCHKOPAU UBER MERSEBURG DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

MAGYAR ORSZÁGOS MUSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Combinatul chimic TÎRNĂVENI

Produce:

- Carbid
- Bicromat de sodiu
- Sodă caustică
- Hîrtie fotografică « Arfo» cu emulsie pe bază de BrAg
- Hipoclorit de sodiu
- Clorură de calciu calcinată şi hidratată
- Acid sulfuric tip D
- Sulfat de aluminiu
- Alaun de amoniu tehnic şi farmaceutic
- Sulfat de sodiu tehnic şi farmaceutic
- Policlorură de vinil
- Plăci de faianţă albe şi colorate
- Vase de gresie antiacide
- Tuburi de canalizare din gresie
- Cărămizi antiacide
- Inele Raschig
- Plăci de pardoseală

COMBINATUL CHIMIC TÎRNĂVENI

Insecticide sub formă de prafuri și lichide pe bază de DDT și HCH

Fungicide pe bază de dinitrorodanbenzen etc.

Agenți de tratare a semințelor

Regulatori de creștere

oferă:

Ciech

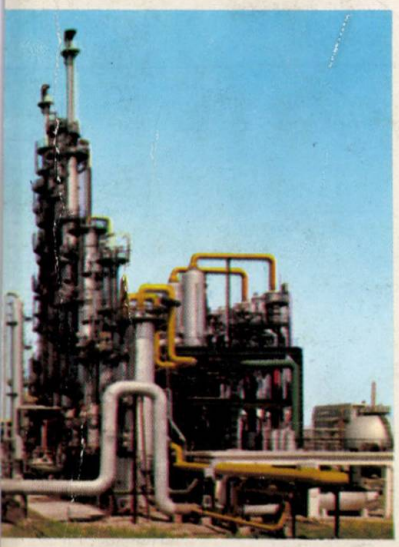
Ein- und Ausfuhr von Chemikalien G.m.b.H.
Polen, Warszawa 1, Jasna Str. 12, Postfach 171
Telegramme : Ciech Warszawa, Fernschreiber : 81561, 81571, 81591. Fernruf 269—001.

Trimitem la cerere mostre, oferte și prospecte.

E1446

REVISTA DE CHIMIE

1950–1964



12

DECEMBRIE 1964
Vol. 15 — p. 713 – 782

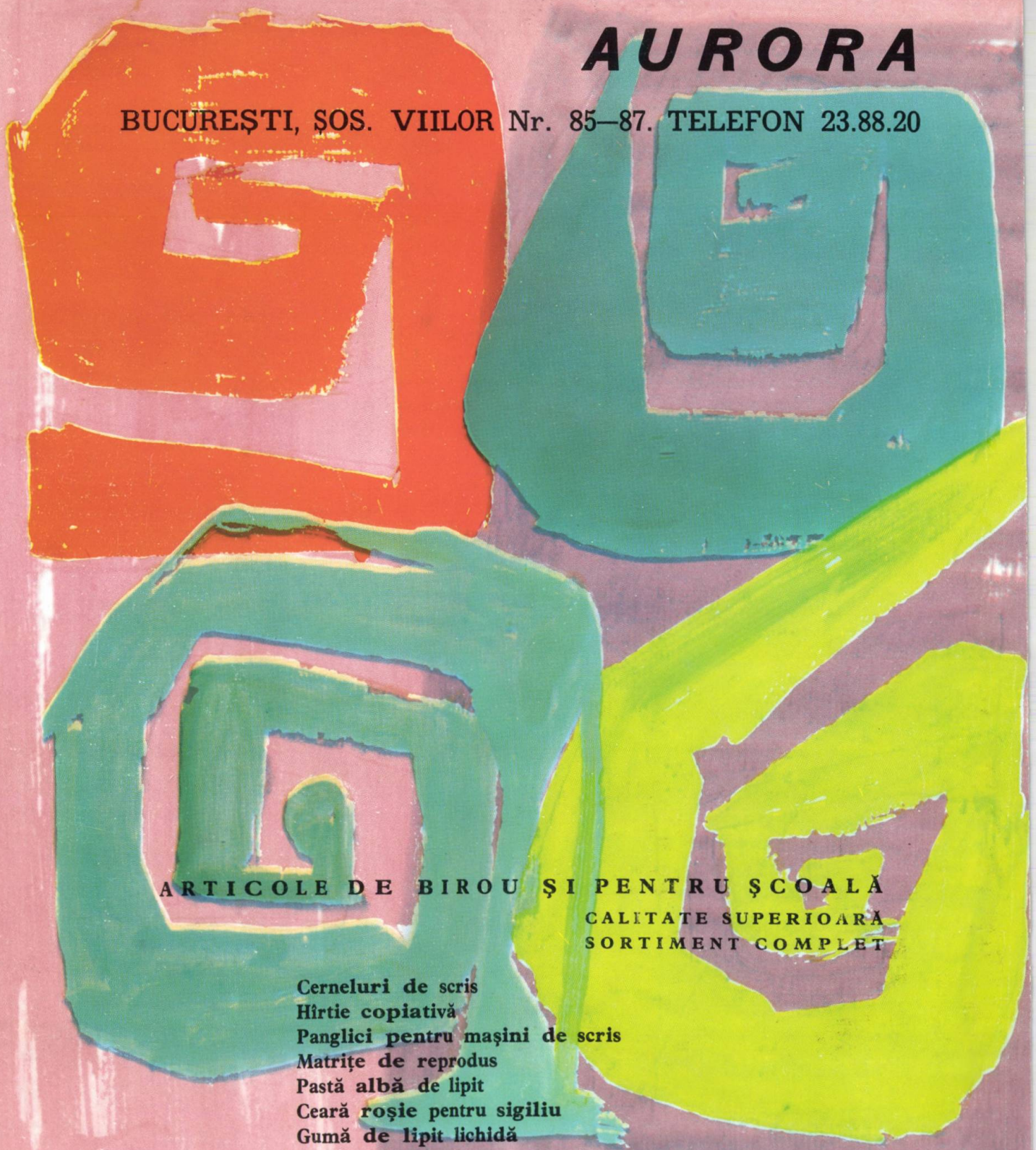
★

BUCUREŞTI
ROMANIA

FABRICA DE CERNELURI

AURORA

BUCUREȘTI, ȘOS. VIILOR Nr. 85—87. TELEFON 23.88.20



ARTICOLE DE BIROU ȘI PENTRU ȘCOALĂ

CALITATE SUPERIOARĂ
SORTIMENT COMPLET

Cerneluri de scris
Hîrtie copiativă
Panglici pentru mașini de scris
Matrițe de reprodus
Pastă albă de lipit
Ceară roșie pentru sigiliu
Gumă de lipit lichidă
Tușiere și tușuri pentru stampile
Tușuri pentru desen
Culori pentru acuarele

PRODUSE CHIMICE DIVERSE: **apret pentru țesături textile**

OSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY 1983

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

M. FLORESCU	713—716	15 ani de activitate a Revistei de Chimie în slujba industriei chimice
C. DINCULESCU C. D. NENIȚESCU CR. SIMIONESCU I. VELEA C. SAVA GH. MANOLESCU EM. BRATU	716—719	Saluturi pentru 15 ani de apariție a Revistei de Chimie
* * *	720—721	Academician profesor doctor Raluca Ripan (Cu ocazia aniversării a 70 de ani)
A. CORNEA și T. SEGĂRCEANU	723—730	Extracția lichid-lichid a indiului și a unor metale însoțitoare folosind ca solvent acidul di-(2-etilhexil) fosforic
P. JARAVETE	731—732	Instalație de uscare a fluosilicatului de sodiu și a altor săruri minerale având la bază principiul fluidizării și transportul pneumatic în curent de aer cald
A. MĂNCIULESCU	733—735	Tendințe noi în fabricarea ureei
J. HERȘCOVICI, T. BOTA și D. SIRETEANU	736—738	Unele aspecte ale sintezei diacetonalcoolului
T. AMBRUȘ	739—744	Dezvoltarea recentă a chimiei diclorcarbenei
M. GHIPS, D. SĂNDULESCU, J. HERȘCOVICI, V. FIEROIU, C. SFINȚESCU și N. FRUCHTER	745—753	Metode de documentare în cercetarea chimică tehnico-științifică
O. PIRINGER și E. TĂTARU	754—756	Analiza hidrocarburilor saturate prin cromatografie gazoasă cu coloane capilare și detectorul de conductibilitate electrolitică
I. DICK și N. MURGU	757—758	Studiul spectrofotometric al combinației complexe a Fe(III) cu acidul nalidixic (Negram)
O. PETE, P. GH. ZUGRĂVESCU și D. SĂNDULESCU	759—762	Determinarea urmelor de oxigen în gaze și lichide

SCURTE COMUNICĂRI

I. DRĂGUȘIN și N. TOTIR	763	O nouă metodă de analiză a amestecurilor de acid sulfuric cu alchilsulfați
B. CALMANOVICI	763—764	Metodă rapidă pentru determinarea potasiului
H. BERAL, B. WERMESCHER, L. MUREA, M. MADGEARU și E. CUCIUREANU	764	Dozarea amperometrică a Multerganului

CRONICĂ

765—766

DOCUMENTARE

767—777

INFORMAȚII ECONOMICE

778—780

CĂRȚI NOI

781—782

INDEX ALFABETIC PE AUTORI ȘI PE PROBLEME PENTRU ANUL 1964

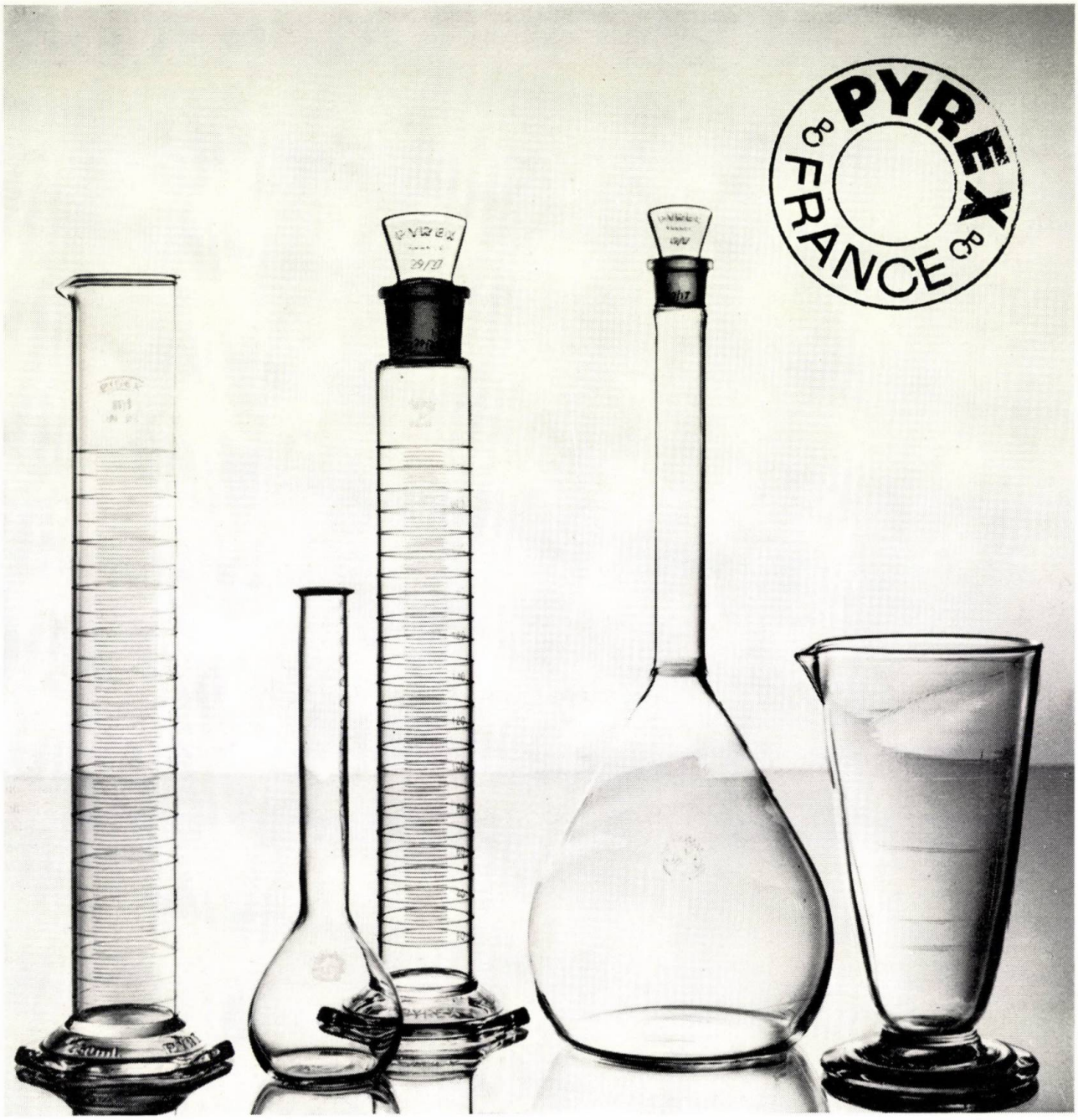
COMITETUL DE REDACȚIE

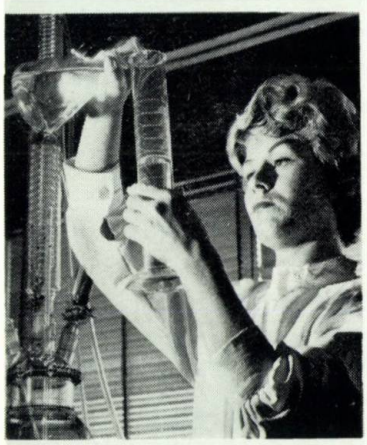
Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, **ing. Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, ing. **I. Velea**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Fotografiile de pe coperta I reprezintă (de la stînga la dreapta): instalația de acetilenă de la Combinatul chimic — Borzești; orașul Onești — vedere parțială; turnurile de granulare de la Combinatul de îngrășăminte cu azot — Piatra-Neamț. Fotografia de pe coperta IV reprezintă o vedere generală a Combinatului chimic — Borzești.

Our frontcover shows (from left to right): the acethylene plant from the Borzești chemical work; a partial view of the industrial town Onești, stronghold of the Rumanian chemistry; the granulation towers of the N-fertilizer Combine Piatra-Neamț.
Our backcover shows a general view of the Borzești chemical work and surroundings.

Фотоснимки на первой обложке (слева направо): ацетиленовая установка химического комбината Борзешть; город Онешть (частичный вид); грануляционные башни химического комбината в Пятра — Нямц, выпускающего азотные удобрения.
На четвертой обложке: общий вид химического комбината Борзешть





PYREX France, sinonim cu economie şi siguranţă

Sticlăria PYREX franceză gradată prezintă gradaţii totdeauna perfect lizibile, volume constante şi nealterare chimică. Ea este rezistentă la şocuri termice şi mecanice şi are neutralitate chimică absolută. Este făcută pentru lungă durată.

SOVIREL

27. rue de la Michodière, PARIS-2e - FRANCE

Tél.: 742-23-49 - Telex: 23990-Adresa telefonică: SOVIREL-PARIS

DAMOUR INDUSTRIE

Contents

M. FLORESCU
15 Years of activity of the Revista de Chimie for chemical industry 713

C. DINCULESCU
C. D. NENIȚESU
CR. SIMIONESCU
I. VELEA
C. SAVA
GH. MANOLESCU
EM. BRATU
Greetings for the 15th anniversary of the Revista de Chimie 717

* * *,
Academician Raluca Ripan (On the occasion of her 70-th birthday) 720

A. CORNEA and T. SEGĂRCEANU
The liquid-liquid extraction of indium and some associated metals by using the di-(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid as a solvent 723

P. JARAVETE
A drying plant for sodium fluosilicate and other mineral salts based on the fluidization principle and the pneumatic transport in hot air current 731

A. MĂNCIULESCU
New trends in urea production..... 733

J. HERȘCOVICI, T. BOTA and D. SIRETEANU
Some aspects of diacetone alcohol synthesis 736

T. AMBRUȘ
The recent development of the dichlorocarbene chemistry 739

M. GHIPS, D. SĂNDULESCU, J. HERȘCOVICI, V. FIEROIU, N. FRUCHTER and C. SFINȚESCU
Some documentation methods in the field of technical and scientific chemical research 745

O. PIRINGER and E. TĂTARU
The analysis of saturated hydrocarbons by gas chromatography with capillary columns and the electrolytic conductibility detector 754

I. DICK and N. MURGU
The spectrophotometric study of the complex combination of Fe (III) with the nelidixic acid 757

O. PETE, P. GH. ZUGRĂVESCU and D. SĂNDULESCU
Determining the oxygen traces in gases and liquids 759

BRIEF REPORTS

I. DRĂGUȘIN and N. TOTIR
A new analysis method for the sulphuric acid-alkylsulphate mixtures 763

B. CALMANOVICI
A rapid potassium determination method 763

H. BERAL, B. WERMESCHER, L. MUREA, M. MADGEARU and E. CUCIUREANU
The amperometric determination of Multergane 764

CHRONICLE 765
DOCUMENTATION 767
ECONOMIC NEWS 778
NEW BOOKS 781
ALPHABETICAL AUTHOR AND SUBJECT INDEX TO 1964 ISSUES

A. Cornea and T. Segărceanu: **The liquid-liquid extraction of indium and some associated metals by using the di-(2-ethyl-hexyl) phosphoric acid as a solvent.**

The purpose of these experiments was to determine the behaviour of indium and the main associated metals from the indigenous raw materials (Zn, Fe (II), Fe (III), Al, As, Ge) in the extraction process with di-(2-ethyl-hexyl) acid phosphate in kerosene from sulphuric, hydrochloric and phosphoric acid solutions. The metal extraction mechanism and the optimum indium separation conditions are analysed. The extraction is shown to proceed through a cationic exchange only with metals which are not included in aqueous solution in the stable anionic complexes.

Rev. Chim. 15, 12, p. 723
D.C. 546.682: 66.061.52

A. Mănciulescu: **New trends in urea production.**

The improvements applied to different urea manufacturing processes are analysed. The new elements are presented by technological stages: urea synthesis, recirculation system, concentration of urea solution.

The methods used to reduce the biuret content and extend the utilizations of urea are also studied.

The development of urea production on a world-wide scale and in the R.P.R. is presented in conclusion.

Rev. Chim. 15, 12, p. 733
D.C. 661.717.5.001.7

J. Herșcovici, T. Bota and D. Sireteanu: **Some aspects of diacetone alcohol synthesis.**

The condensation of acetone to diacetone alcohol in liquid phase on calcium hydroxide catalysts has a reaction order close to 1 indicating the partial kinetic control by the proton transfer reaction. The reaction velocity depends on the way of preparing the catalyst and on the lower and higher water levels in acetone.

Rev. Chim. 15, 12, p. 736
D.C. 547.451.62: 541.127.1

T. Ambruș: **The recent development of dichlorocarbene chemistry.**

The author reviews the recent literature data (1962–1964) concerning the chemistry of dichlorocarbene including the obtention methods, addition reactions to the double bond, cycle widening, insertion reactions, etc.

Rev. Chim. 15, 12, p. 739
D.C. 002: 547.91: 542.955.3: 665.45.054.3

M. Ghips, D. Săndulescu J. Herșcovici, V. Fieroiu, N. Fruchter and C. Sfințescu: **Some documentation methods in the field of technical and scientific chemical research.**

More modern documentation systems had to be developed on a world-wide scale to cover the ever increasing quantity of documentary material published so as to keep the research workers informed at least on the main problems discussed in the relevant literature.

This paper contains some considerations concerning the principal documentation sources and systems as applied to the research activities, the organization of a documentation service, the mechanical memorizing and information supplying methods and the codification principles.

Rev. Chim. 15, 12, p. 745
D.C. 002: 54.001.4

O. Piringer and E. Tătaru: **The analysis of saturated hydrocarbons by gas chromatography with capillary columns and the electrolytic conductibility detector.**

The article describes the obtention and performances of a copper capillary column with a large number of separation plates. The results obtained are illustrated by separating the saturated hydrocarbons from a light benzine fraction and compared with the performances mentioned in the literature. The optimum separation values have been determined according to temperature and eluent flow. The capillary column has been coupled with a new type of detector whose principle is based on the combustion of the components to CO_2 and the differential determination of carbon dioxide by electrolytic conductibility in a deionized water current.

Rev. Chim. 15, 12, p. 754
D.C. 547.21: 545.844.42

I. Dick and N. Murgu: **The spectrophotometric study of the complex combination of Fe(III) with the nelidixic acid.**

The stoichiometric Fe (III) nelidixic acid ratio as well as the instability constant have been established by means of a spectrophotometric study of the complex combination of Fe (III) with nelidixic acid.

This study also allowed to establish a method for the spectrophotometric determination of Fe (III) in amounts ranging from 0,43 to 17,05 μg/ml.

Rev. Chim. 15, 12, p. 757
D.C. 546.723: 545.82

O. Pete, P. Gh. Zugrăvescu and D. Săndulescu: **Determining the oxygen traces in gases and liquids.**

The paper describes an electrochemical method for oxygen determination in gases and liquids based on P. Hersch's method principle. The cell (O_2) Ag/KOH/Pb which has been developed for this purpose provides, in the presence of oxygen, a galvanic current of the microampere order proportional to oxygen concentration in the field of 0–20 p.p.m. A special pipette is used for liquids. The determinations are continuous for gases and discontinuous for liquids.

Rev. Chim. 15, 12, p. 759
D.C. 546. 21: 545.3

Содержание

М. ФЛОРЕСКУ,
15-летняя деятельность журнала „Revista de Chimie" на службе химической промышленности 713

К. ДИНКУЛЕСКУ
К. Д. НЕНИЦЕСКУ
К. СИМИОНЕСКУ
И. ВЕЛЯ
К. САВА
Г. МАНОЛЕСКУ
Э. БРАТУ
К 15-летию выхода в свет журнала „Revista de Chimie" 717

* * *

Академик Ралука Рипан (по случаю 75-летия) 720

А. КОРНЯ и Т. СЕГЭРЧАНУ,
Экстрагирование индия и сопутствующих металлов в системе жидкость—жидкость, с использованием ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты в качестве растворителя 723

П. ЖАРАВЕТЕ,
Установка для сушки фторосиликата натрия и других минеральных солей, основанная на принципе взвешенного слоя и пневмотранспорта в потоке горячего воздуха 731

А. МАНЧУЛЕСКУ,
Новые тенденции в области производства мочевины. 733

Ж. ГЕРШКОВИЧ, Т. БОТА и Д. СИРЕТЯНУ,
Ряд аспектов синтеза диацетоналкоголя. 736

Т. АМБРУШ,
Современное развитие химии дихлоркарбена 739

М. ГИПС, Д. САНДУЛЕСКУ, Ж. ГЕРШКОВИЧ, В. ФИЕРОЮ, Н. ФРУХТЕР и К. СФИНЦЕСКУ,
Методы документации для научно-технических исследовательских работ в области химии 745

О. ПИРИНГЕР, Е. ТАТАРУ,
Анализ предельных углеводородов газовой хроматографией с капиллярными колонками и детектором электропроводимости 754

И. ДИК и Н. МУРГУ,
Спектрофотометрическое исследование комплексного соединения Fe (III) с налидиксиновой кислотой 757

О. ПЕТЕ, П. Г. ЗУГРАВЕСКУ и Д. САНДУЛЕСКУ,
Определение следов кислорода в газах и жидкостях 759

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. ДРЭГУШИН и Н. ТОТУ,
Новый метод анализа смесей серной кислоты с алкилсульфатами. 763

Б. КАЛМАНОВИЧ,
Скоростной метод определения калия 763

Х. БЕРАЛ, Б. ВЕРМЕШЕР, Л. МУРЯ, М. МАДЖАРУ и Е. ЧУКУРЯНУ,
Амперометрическое определение Мультергана 764

ХРОНИИКА 765
ДОКУМЕНТАЦИЯ 767
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 778
НОВЫЕ КНИГИ 781
АЛФАВИТНЫЙ ИНДЕКС АВТОРОВ И СТАТЕЙ ЗА 1964 Г.

А. Корня и Т. Сегэрчану: **Экстрагирование индия и сопутствующих металлов в системе жидкость-жидкость, с использованием ди—(2-этил-гексил) фосфорной кислоты в качестве растворителя.**

Авторы исследовали поведение индия и основных сопутствующих металлов в румынском сырье Zn, Fe (II), Fe (III), Al, As, Ge) в экстракционном процессе с помощью кислого фосфата ди-(2-этил-гексила) в керосине из растворов серной, соляной и фосфорной кислот. Обсуждаются механизм экстрагирования металлов, а также оптимальные условия отделения индия. Показано, что экстрагирование имеет место в результате катионового обмена только для металлов несвязанных в устойчивые анионовые комплексы в водном растворе.

Rev. Chim. 15, 12, p. 723
Д.К. 546.682:66.061.52

А. Мэнчулеску: **Новые тенденции в области производства мочевины.**

В настоящей статье анализируются усовершенствования, внесенные в различные способы производства мочевины. Рассматриваются новые элементы по производственным фазам: синтез мочевины, рециркуляционная система, концентрирование раствора мочевины.

Далее освещаются методы освоенные для снижения содержания биурета, а также расширение применения мочевины.

В заключение статьи дается обзор состояния производства мочевины в мировом масштабе и в Р.Н.Р.

Rev. Chim. 15, 12, p. 733
Д.К. 661.717.5.001.7

Ж. Гершкович, Т. Бота и Д. Сиретяну: **Ряд аспектов синтеза диацетоналкоголя.**

Конденсация ацетона до диацетоналкоголя в жидкой фазе на катализаторах из гидрата кальция характеризуется степенью реакции, приближающейся к единице, указывая на частичный кинетический контроль реакции передачи протонов.

Величина скорости реакции зависит от способа приготовления катализатора, а также от низших и высших уровней воды в ацетоне.

Rev. Chim. 15, 12, p. 736
Д.К. 547.451.62:541.127.1

Т. Амбруш: **Современное развитие химии дихлоркарбена.**

Проводится обзор новейших литературных данных (1962—1964) относительно химии дихлоркарбена, рассматривающей методы получения, реакции присоединения к двойной связи, расширения циклов, реакции включения и другие вопросы.

Rev. Chim. 15, 12, p. 739
Д.К. 002:547.91:542.955.3:665.45.054.3

М. Гипс, Б. Сэндулеску, Ж. Гершкович, В. Фиерою, Н. Фрухтер и К. Сфинцеску: **Методы документации для научно-технических исследовательских работ в области химии.**

В целях охвата обширного публикуемого документационного материала отмечается необходимость развития современных систем документации в мировом масштабе, в целях наиболее быстрого осведомления исследователей, по меньшей мере об основных вопросах, рассматриваемых в журналах по соответствующей специальности. Обсуждается значение для исследований основных документационных источников, применение документационных систем при исследовательских работах, организация отдела по документации, механические методы запоминания и воспроизведение информации, а также принципы кодификации.

Rev. Chim. 15, 12. p. 745
Д.К. 092:54.001.4

О. Пирингер и Е. Тэтару: **Анализ предельных углеводородов газовой хроматографией с капиллярными колонками и детектором электролитической проводимости.**

В работе описывается получение и параметры медной капиллярной колонки с большим количеством разделительных тарелок. В качестве примера полученных результатов приводится разделение предельных углеводородов из фракции легкого бензина, причем проводится сравнение с опубликованными в литературе данными. Определены оптимальные условия разделения в зависимости от температуры и дебита элюента. Капиллярная колонка была присоединена к детектору нового типа, принцип работы которого основан на сжигании компонентов до CO_2 и дифференциальном определении углекислоты посредством электролитической проводимости в потоке деионизированной воды.

Rev. Chim. 15, 12, p. 754
Д.К. 547.21:545.844.42

И. Дик и Н. Мургу: **Спектрофотометрическое исследование комплексного соединения Fe(III) с налидиксиновой кислотой.**

В результате спектрофотометрического исследования комплексного соединения Fe (III) с налидиксиновой кислотой удалось уточнить стехиометрическое соотношение между Fe (III) и налидиксиновой кислотой, а также константу неустойчивости.

Проведенное исследование позволило разработать также метод спектрофотометрического определения Fe (III) в количествах от 0,43 до 17,05 μг/мл.

Rev. Chim. 15, 12, p. 757
Д.К. 546.723:545.82.

О. Пете, П. Г. Зугравеску и Д. Сэндулеску: **Определение следов кислорода в газах и жидкостях.**

Описывается электрохимический метод определения кислорода в газах и жидкостях по принципу способа П. Герша. Для этой цели сконструирован элемент (O_2) Ag /KOH/ Pb, дающий в присутствии кислорода гальванический ток порядка микроамперов, пропорциональный концентрации кислорода в пределах 0—20 ч. на млн. Для жидкостей применяется специальная пипетка. Определение кислорода в газах производятся непрерывно, а в жидкостях — периодически.

Rev. Chim. 15, 12, p. 759
Д.К. 546.21:545.3

Inhalt

M. FLORESCU
15 Jahre Tätigkeit der Revista de Chimie im Dienste der chemischen Industrie 713

C. DINCULESCU
C. D. NENIŢESCU
CR. SIMIONESCU
I. VELEA
G. SAVA
GH. MANOLESCU
EM. BRATU
Grussworte zum 15. Jahrestag der Herausgabe der Revista de Chimie 717

* * *

Akademiker Raluca Ripan (zum Anlass des 70-ten Geburtstages) 720

A. CORNEA und T. SEGĂRCEANU
Die Extraktion flüssig-flüssig von Indium und einigen Begleitmetallen mit Di-(2-äthyl-hexyl)-Phosphorsäure als Lösungsmittel 723

P. JARAVETE
Die Anlage für die Trocknung von Natriumfluosilikat und anderen Mineralsalzen auf dem Prinzip der Wirbelschicht und der pneumatischen Förderung im Heissluftstrom 731

A. MĂNCIULESCU
Neue Richtungen in der Harnstoff-Fabrikation 733

J. HERŞCOVICI, T. BOTA und D. SIRETEANU
Einige Aspekte der Synthese von Diacetonalkohol 736

T. AMBRUŞ
Die aktuelle Entwicklung der Chemie des Dichlorcarbens 739

M. GHIPS, D. SĂNDULESCU, J. HERŞCOVICI, V. FIEROIU, N. FRUCHTER und C. SFINŢESCU
Dokumentierungsmethoden in der technisch-wissenschaftlichen chemischen Forschung 745

O. PIRINGER und E. TĂTARU
Die Bestimmung von gesättigten Kohlenwasserstoffen durch Gaschromatographie mit Kapillarkolonnen und elektrolytischen Leitfähigkeitsdetektor 754

I. DICK und N. MURGU
Das spektrophotometrische Studium der Komplexverbindung von Fe (III) mit der Nelidixinsäure 757

O. PETE, P. GH. ZUGRĂVESCU und D. SĂNDULESCU
Die Bestimmung von Sauerstoffspuren in Gasen und Flüssigkeiten 759

KURZREFERATE

I. DRĂGUŞIN und N. TOTIR
Eine neue Bestimmungsmethode für die Gemische von Schwefelsäure mit Alkylsulfaten 763

B. CALMANOVICI
Eine Schnellbestimmungsmethode für Kalium 763

H. BERAL, B. WERMESCHER, L. MUREA, M. MADGEARU und E. CUCIUREANU
Die amperometrische Bestimmung von Multergan 764

CHRONIK 765
DOKUMENTIERUNG 767
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 778
NEUE BÜCHER 781
ALPHABETISCHES AUTOREN- UND SACHVERZEICHNIS FÜR DAS JAHR 1964

A. Cornea und T. Segărceanu: **Die Extraktion flüssig-flüssig von Indium und einigen Begleitmetallen mit Di-(2-äthyl-hexyl) Phosphorsäure als Lösungsmittel.**

Die Verfasser verfolgten das Verhalten von Indium und den wichtigsten Begleitmetallen (Zn, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al, As, Ge) in den inländischen Rohstoffen im Extraktionsprozess mit Lösungen von saurem Di-(2-äthyl-hexyl)-Phosphat in Petroleum aus schwefelsauren, salzsauren und phosphorsauren Lösungen. Es wurden der Extraktionsmechanismus der Metalle und die optimalen Trennungsbedingungen für Indium untersucht. Man stellte fest, dass die Extraktion durch Kationenaustausch nur bei denjenigen Metallen erfolgt, die in wässeriger Lösung nicht stabile anionische Komplexverbindungen bilden.

Rev. Chim. 15, 12, S. 723
D.K. 546.682: 66.061.52

A. Mănciulescu: **Neue Richtungen in der Harnstoff-Fabrikation.**

Der Artikel befasst sich mit den Verbesserungen der verschiedenen Herstellungsverfahren für Harnstoff. Man untersucht die neuen Elemente in den verschiedenen Herstellungsphasen: Harnstoff-Synthese, Rückfluss-Systeme, Konzentrierung der Harnstofflösung.

Es werden ebenfalls die Verfahren zur Verminderung des Biuretgehaltes als auch die Erweiterung der Anwendungen von Harnstoff besprochen.

Abschliessend wird der gegenwärtige Stand der Entwicklung der Harnstoffabrikation im Weltmasstab und in der RVR erläutert.

Rev. Chim. 15, 12, S. 733
D.K. 661.717.5.001.7

J. Herşcovici, T. Bota und D. Sireteanu: **Einige Aspekte der Synthese von Diacetonalkohol.**

Die Kondensation von Aceton zu Diacetonalkohol in flüssiger Phase auf Calciumhydroxyd-Katalysatoren erfolgt mit einer Reaktionsordnung von nahezu 1, welcher die Protonenübertragungs-Reaktion als kinetisch teilweise massgebend kennzeichnet. Die Grösse der Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Herstellungsart des Katalysatoren und von dem unteren und oberen Stand des Wassers in Aceton abhängig.

Rev. Chim. 15, 12, S. 736
D.K. 547.451.62: 541.127.1

T. Ambruş: **Die aktuelle Entwicklung der Chemie des Dichlorcarbens.**

Der Verfasser gibt einen Überblick der neuesten Literaturangaben (1962–1964) über die Chemie des Dichlorcarbens mit Hinweis auf die Herstellungsmethoden, Anlagerungsreaktionen an die Doppelverbindung, Ringerweiterungen, Einführungsreaktionen u.s.w.

Rev. Chim. 15, 12, S. 739
D.K. 002: 547.91: 542.955.3: 665.45.054.3

M. Ghips, D. Săndulescu, J. Herşcovici, V. Fieroiu, N. Fruchter und C. Sfinţescu: **Dokumentierungsmethoden in der technisch-wissenschaftlichen chemischen Forschung.**

Zwecks Verarbeitung des grossen Umfanges an veröffentlichtem Dokumentierungsmaterial, mussten die modernen Dokumentierungsmethoden im Weltmassstab entwickelt werden, um dem Forscher möglichst schnell wenigstens die wichtigsten Ideen der in seinem Arbeitsgebiet erschienenen Schriftwerke zur Verfügung zu stellen. Man bespricht die Bedeutung der wichtigsten Dokumentierungsquellen für die Forschung, die Anwendung der Dokumentierungssysteme in der Forschungsarbeit, die Organisierung einer Dokumentierungs-Abteilung, die mechanischen Methoden der Memorierung und Wiedergabe von Informationen und die Kodifikationsprinzipien.

Rev. Chim. 15, 12, S. 745
D.K. 002: 54.001.4

O. Piringer und E. Tătaru: **Die Bestimmung von gesättigten Kohlenwasserstoffen durch Gaschromatographie mit Kapillarkolonnen und elektrischem Leitfähigkeitsdetektor.**

Im Artikel werden die Herstellung und Arbeitsleistung einer Kupfer-Kapillarkolonne mit einer grossen Anzahl von Trennungsböden beschrieben.

Die Ergebnisse sind durch die Trennung von gesättigten Kohlenwasserstoffen aus einer Leichtbenzin-Fraktion veranschaulicht und mit den in der Literatur angegebenen Leistungen verglichen.

Es wurde die optimale Trennung in Abhängigkeit von Temperatur und Eluiermitteldurchfluss bestimmt. Die Kapillarkolonne wurde mit einem neuartigen Detektor gekuppelt. Er beruht auf dem Prinzip der Verbrennung der Komponenten zu CO_2 und der Differentialbestimmung des Kohlendioxyds durch elektrische Leitfähigkeitsmessung in einem entionisierten Wasserstrom.

Rev. Chim. 15, 11, S. 754
D.K. 547.21: 545.844.42

I. Dick und N. Murgu: **Das spektrophotometrische Studium der Komplexverbindung von Fe (III) mit der Nelidixinsäure.**

Das spektrophotometrische Studium der Komplexverbindung von Fe (III) mit der Nelidixinsäure ermöglichte die Feststellung eines stoechiometrischen Verhältnisses zwischen Fe (III) und Nelidixinsäure, als auch der Instabilitätskonstante.

Das Studium erlaubte gleichfalls die Ausarbeitung einer Methode für die spektrophotometrische Bestimmung von Fe (III) in Mengen von 0,43–17,05 µg/ml.

Rev. Chim. 15, 12, S. 757
D.K. 546.723: 545.82

O. Pete, P. Gh. Zugrăvescu und D. Săndulescu: **Die Bestimmung von Sauerstoffspuren in Gasen und Flüssigkeiten.**

Man beschreibt eine elektrochemische Methode zur Sauerstoffbestimmung in Gasen und Flüssigkeiten nach dem Prinzip der Methode von P. Hersch. Zu diesem Zweck wird das Element (O_2) Ag/KOH/Pb hergestellt, das in Gegenwart von Sauerstoff einen galvanischen Strom von Mikroamper-Ordnungsgrösse erzeugt, der einer Sauerstoffkonzentration zwischen 0–20 p.p.m. entspricht. Für Flüssigkeiten wird eine Spezial-Pipette verwendet Die Bestimmungen können kontinuierlich für Gase und diskontinuierlich für Flüssigkeiten durchgeführt werden.

Rev. Chim. 15, 12, S. 759
D.K. 546.21: 545.3

Sommaire

M. FLORESCU
15 Années d'activité de la Revista de Chimie au service de l'industrie chimique 713

C. DINCULESCU
C. D. NENIȚESCU
CR. SIMIONESCU
I. VELEA
C. SAVA
GH. MANOLESCU
EM. BRATU
* * *,
Messages de salut pour le 15 ième anniversaire de l'apparition de la Revista de Chimie 717

* * *,
L'académicien Raluca Ripan (à l'occasion de ses 70 ans) 720

A. CORNEA et T. SEGĂRCEANU
Extraction liquide-liquide de l'indium et de certains métaux l'accompagnant, en utilisant comme solvant l'acide di-(2-diéthyl-hexyl-phosphorique) 723

P. JARAVETE
Installation de séchage du fluosilicate de sodium et d'autres sels minéraux sur la base du principe de la fluidisation et du transport pneumatique en courant d'air chaud 731

A. MĂNCIULESCU
Nouvelles tendances dans la fabrication de l'urée 733

J. HERȘCOVICI, T. BOTA et D. SIRETEANU
Quelques aspects de la synthèse du diacétonalcool 736

T. AMBRUȘ
Développement récent de la chimie du dichlorocarbène 739

M. GHIPS, D. SĂNDULESCU, J, HERȘCOVICI, V. FIEROIU, N. FRUCHTER et C. SFINȚESCU
Méthodes de documentation dans la recherche chimique technico-scientifique 745

O. PIRINGER et E. TĂTARU
Analyse des hydrocarbures saturés par chromatographie en phase gazeuse avec colonnes capillaires et détecteur de conductibilité électrolitique 754

I. DICK et N. MURGU,
Etude spectrophotométrique du complexe du Fe(III) avec l'acide nalidixique (négram) 757

O. PETE, P. GH. ZUGRĂVESCU et D. SĂNDULESCU
Dosage des traces d'oxygène dans les gaz et liquides 759

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. DRĂGUȘIN et N. TOTIR.
Une nouvelle méthode d'analyse des mélanges d'acide sulfurique et de sulfates d'alcoyles 763

B. CALMANOVICI
Méthode rapide de dosage du potassium 763

H. BERAL, B. WERMESCHER, L. MUREA, M. MADGEARU et E. CUCIUREANU
Dosage ampérométrique du Multergan 764

CHRONIQUE 765
DOCUMENTATION 767
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 778
LIVRES NOUVEAUX 781
INDEX ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS ET DES PROBLÈMES POUR L'ANNÉE 1964

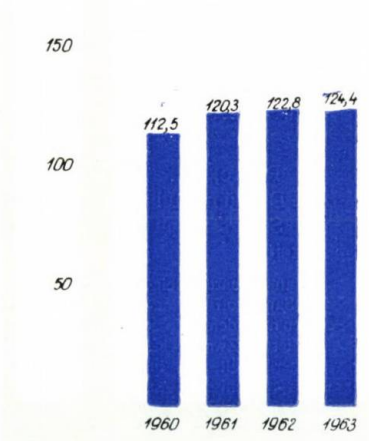


Fig 1. La dynamique de la production du buthanol dans la R.P.R. durant la période 1960 – 1963 (1959 = 100). (D'après l'Annuaire statistique de la R.P.R. 1963).

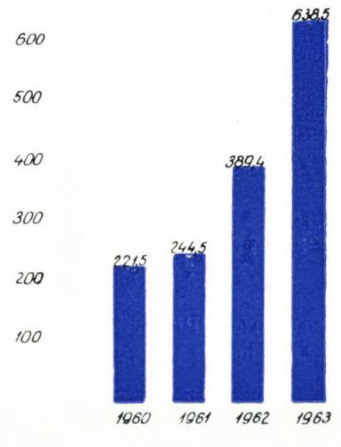


Fig. 2. La dynamique de la production du phénole dans la R.P.R. durant la période 1960 – 1963 (1959 = 100). (D'après l'Annuaire statistique de la R.P.R. 1963).

The 15th anniversary of the publication of "Revista de Chimie"

The speciality journals correspond to the scientific and technical level of their authors and readers: they reflect the scientific and technical position of the editing associations and publishing countries.

Such a parallelism may be discerned between our "Revista de Chimie" and our new chemical industry: both had modest outsets, have about the same age, are progressing now at a high level and dispose of resources which justify our confidence and optimistic expectations.

The part played by documentation in the scientific and technical progress is now unanimously recognized. That is the reason why however great they may be, the efforts towards developing the information means and improving their use are scarcely sufficient.

Covering a wide field of activity, the "Revista de Chimie" contributes — within the limited graphic space at its disposal — to the successful accomplishment of this task. It is now a valuable source of information concerning the researches and industrial activities in our country as well as the recent progress accomplished abroad. It is also a means of informing the foreign readers about our own achievements. The „Revista de Chimie" is undeniably helpful to all the chemical works, laboratories, designing offices and teaching units. Its contents is useful, interesting and in continuous progress and its presentation — irreproachable.

The "Revista de Chimie" deserves therefore unlimited support from the authors and readers.

Academician Raluca Ripan

The 70th birthday of Prof. Dr. Raluca Ripan, member of the Academy of the Rumanian People's Republic has recently been celebrated.

Acad. Raluca Ripan was born in june 27th 1894 in Iaşi, where she attended the elementary, secondary and universitary schools. After being appointed assistant lecturer at the Iaşi University in 1919 she worked as a lecturer at the inorganic and analytic chemistry chair of the Cluj University. In 1931, she became doctor of chemistry and then reader.

During her didactic activity she lectured on analytical chemistry, food chemistry, general chemistry and for more than twenty years on inorganic chemistry publishing valuable universitary textbooks.

Her research activity covers several fields of the complex compounds chemistry concerning the metalamines, double salts and particularly the polyelectrolytes. She studied new classes of more or less known substances (cyanates, thyocyanates, selenocyanates, tellurates etc.), iso- and heteropolyacids of phosphorus, silicium and boron with molybdenic and wolframic acids: isopolyperiodic (with trivalent copper and silver), iodomolybdenic and iodowolframic substances: new heteropolyacids with central ion from phosphorus and silicium with a metal (Co, Ni, Fe, etc.) or from different metals or from the same metal of different valence with the molybdenic and wolframic acids.

In these studies, other aspects followed besides the synthesis conditions were the electric affinity of components, the influence of anion size and ligands in general, the basicity and reactivity of iso- and heteropolyacids, the nature of the bonds between the different components and their structure, the different intra- and intermolecular redox processes and the acido-basic equilibria. Some new interpretations are given concerning the disolution of chemical combinations in water and organic solvents and a chemical theory on concentrated solutions.

Many practical applications resulted from the theoretical researches carried out, such as analytical methods for determining the different irons studied, separation and concentration processes applied or applicable in production etc.

Some of her personal works as well as those achieved in co-operation with her co-workers have been presented and appreciated at different international congresses.

Besides her rich and fruitful didactic and scientific activity, Acad. Raluca Ripan carried on manifold public activities, leading educational and scientific tasks: dean of the chemistry faculty, rector of the Cluj University, director of the Chemical Institute and the Cluj Branch Office of the Academy of the Rumanian People's Republic, deputy in the Great National Assembly etc.

This prodigious activity appreciated in our country as well as abroad, has been rewarded by the Rumanian Workers' Party and the Government with the first-class State Prize, high orders and medals of the R.P.R. and the title of Honoured Scientist. She was also awarded the title of Doctor Honoris causa by the "Nicolaus Copernicus University" from Torun (Polish People's Republic).

The increasing aluminium requirements with the industrial development of our country determined the construction of an aluminium work with an annual capacity of 50,000 tons/year to be commissioned in 1965. The raw material will be obtained from the bauxite deposits of the Pădurea Craiului Mountains area which are expected to meet the needs of this new industrial unit.

At present, two plants are under construction for the obtention of aluminium, namely;

— the alumina plant from Oradea, near the bauxite deposits;

— the aluminium plant from Slatina with a capacity of 50,000 tons of electrolytic aluminium/year.

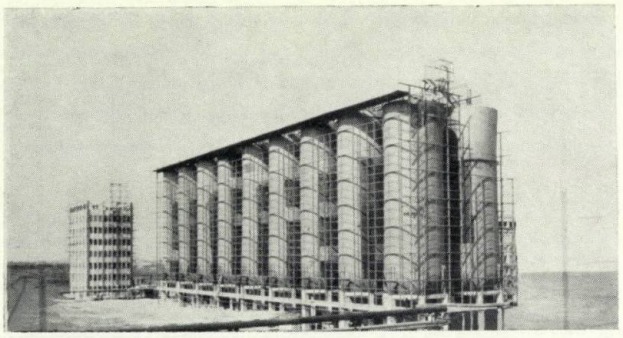
★

The alumina plant from Oradea

To obtain alumina — the first stage in aluminium production — the classical Bayer method has been adopted on the basis of researches on our bauxites.

The technological process has been established as a result of studies on the Rumanian bauxites carried out be the VAMI Research Institute from Leningrad.

The Oradea alumina plant is expected to be commissioned in the near future. Some of the installations are under testing and mechanical running-in and the equipment for bauxite reception and homogenization has already been set working.



The washed bauxite unloaded from the vans passes into a homogenization storage capable of ensuring a constant raw material composition. From there it is conveyed with the lime addition required to several ball mills working in series with special classifiers and hydrocyclones. The caustic soda solution is used as a suspension medium.

The pulp obtained from grinding is subjected to lye-washing at 244° C and 33 atm in continuously working autoclave batteries with direct steam heating.

The separation of the aluminate solution from the insoluble part — the red sludge — is achieved in big thickeners and washers. The residual red sludge is hydraulically pumped to the sludge field from which the decanted water comes back. Fresh water is used for sludge pumping and the water returned from the sludge field is used as technological water. This allows to perform an advanced exhaustion of sludge and a water softening at the expense of the residual alkalinity of the sludge.

The clarification of aluminate lyes is performed by Kelly filters. The decomposition of sodium aluminate occurs in a continuously working decomposer battery designed with air lift. After decomposition, the pulp obtained is separated by means of hydrocyclones into production hydrate to be used as a decomposition primer.

The separation of the hydrate from the mother-lye is achieved by thickening in decantation apparatus and filtration in rotary filters. The hydrate obtained is calcinated in a 75-m long rotary furnace. After being cooled in a tubular cooler, the alumina is pneumatically conveyed to the storing silos or partially packed in bags.

The mother-lye remained from hydrate decantation is concentrated in 4-body evaporator batteries.

After concentration and caustification with lime milk, the soda solution obtained is being reused for bauxite grinding.

Considerable attention has been paid to the compact grouping of the equipment and its location according to the technological flux.

Most of the technological stages take place in the so-called "moist processing block" consisting of two buildings between which different decanters, thickeners and washers are installed in the open. The group of the decomposers is connected with the two buildings at one of the front sides. The hydrate storehouse and the roasting furnace are located parallelly with the moist processing block.

The works platform is divided into three zones, namely the fabrication hall-and installation zone (the largest), the storehouse zone and the common attendance zone. The whole surface is used to a degree of 58% of which the buildings cover 30%. About 20% of the industrial installations are located outside the buildings.

The principal characteristic of the plant consists in the complete mechanization and advanced automation of the whole technological process. The fabrication is directed from control panels located in different sections and the main parameters of the whole manufacturing process are followed from the dispatcher office where they are indicated by the apparatus of the central panel. The dispatcher is able to give instructions to the manufacturing sections from his own office.

The alumina plant from Oradea which meets the highest technical requirements will be commissioned this year and will work with the following specific consumptions per ton of alumina;

NaOH consumption	59.5 kg/t
Steam consumption	3.6 t/t
Direct manpower	3.4 h/t.

The aluminium plant from Slatina

Alumina electrolysis is performed in the plant now under construction at Slatina, an important energetic knot supplied with energy from the Craiova thermopower station, the Argeş hydro-electric power station and hereafter from the Danube hydro-electric power stations.

The aluminium plant comprises the alumina electrolysis, the anode factory, the aluminium foundry and the fluorine recovery plant. The electrolysis consists of two halls equipped with two 63,000-A cells designed with pre-baked anodes. Each hall disposes of travelling cranes of a special construction for anode exhange, crust breaking and feeding with alumina.

The electric energy is provided by a 230/30-kV transformer station which is being built near the aluminium plant. From this station the current will feed 30/0.8-kV transformers and the rectifying in continuous current will be achieved in silicium rectifiers to the 800-V voltage.

The rectifiers will feed the electrolysis plant, maintaining automatically a constant current in the cells, at the convenient value, being equipped with transducers and switchers for automatic control.

The ventilation of electrolysis halls is ensured by a special system preventing the pollution of the surrounding atmosphere with fluorine. In the washers, the fluorine will be retained by washing with alkaline sodium-carbonate solutions: the NaF containing solution will be brought for processing in a plant where fluorine will be recovered as cryolite. Consequently, the aluminium plant will consume only aluminium fluoride being at the same time a cryolite producer.

The electrolysis cells will use prebaked anodes. In view of their manufacture, the Slatina plant will be endowed with an anode factory comprising a calcined coke and pitch storage-house, an equipment for paste making, a crude anode press and a furnace for anode baking.

The paste-making installation, will be designed with a coke drier, crushers and mills for the crumbling of coke and pitch, sieves and silos equipped with automatic batchers, continuous stirrers and mixers. The whole plant will be automatised, capsulated and put under depression, the air resulting from aspiration being purified from the dust in special filters.

The anodic paste will be transformed into crude anodes by means of an automatic press of 2.500 tons force.

A chamber furnace with indirect fire control equipped with a travelling crane has been designed for baking purposes. The anodes will be introduced into the furnace chambers where, packed up in anthracite, they will be baked at 1,200—1,300°C. The anode manipulation will be performed mechanically be means of roller conveyors.

A monorail circuit, be achieved in the anode assembling shops, will transport the anode stems coming from the electrolysis. After being assembled with the anode stems, the anodes will pass through a kiln where after being sprayed with melted aluminium, they will be coated on the side surface with an aluminium layer in otder to protect them from oxidation in the electrolysis cell.

The aluminium resulted from the electrolysis in melted state will be transported to the foundry for casting in semi-products.

The foundry will produce aluminium ingots, bars and thick plates as well as 9—12-mm wire either from pure metal or from aluminium alloys obtainable on the spot in an induction furnace for the preparation of pre-alloys.

The ingots will be obtained by casting on automatic band machines equipped with ingot pilers. The bars and plates will be obtained with semicontinuous vertical casting machines and the wire with Properzi-type continuous machines.

The foundry will also be equipped with furnaces for the annealing of bars and wire.

The platform has been designed so as to group the similar fabrications thus avoiding the interference of different material fluxes.

In view of the fact that glass is attacked by the aluminium electrolysis atmosphere, the reinforced polyester has been adopted for the windows of the electrolysis halls and the anode paste tower. This is expected to contribute to the achievement of an outstanding architectonic complex.

The aluminium plant will be achieved on the basis of the technical documentation provided by the Péchiney firm (France), the special equipment is supplied by the firms Fivès Lille — Cail, Gautschi, Siemens, Buss, ECL, Continuas — Properzi and others specialized in the construction of aluminium plant equipment.

However, a great part of the equipment including the electrolysis cells is produced by the Rumanian works "Progresul" (Brăila), "Independenţa" (Sibiu), UMUG (Bucharest), UNIO (Satu-Mare), etc.

The Slatina plant is expected to achieve the following technical and economic indexes;

Anode type	pre-baked
Current intensity of the cells	63,000 A
Per-ton consumption of:	
— energy (continuous current), kWh	14,000
— alumina, kg	1,890
— fluorinated products (net fluorine), kg	30
— anodes, kg	440.

15-летие выхода в свет журнала „Revista de Chimie“

Издаваемые журналы по специальности соответствуют научному и техническому уровню своих авторов и читателей; они отражают научную и техническую позицию издающих их обществ, а также стран, в которых они издаются.

Подобный параллелизм намечается между журналом „Revista de Chimie“ и нашей новой химической промышленностью: начало обоих было весьма скромным, возраст их примерно одинаков, в настоящее время оба прогрессируют на весьма высоком уровне, оба располагают рессурсами, вселяющими оптимизм и веру в будущее.

Роль документации в техническом и научном прогрессе в настоящее время является бесспорной. Документация разрешает — частично, а иногда и полностью — вопросы тех, которые к ней обращаются. Поэтому, сколь ни велики усилия, прилагаемые для развития средств информации и для их использования, все же, однако, они едва ли удовлетворяют текущие потребности.

В пределах располагаемых графических возможностей и трактуемэй обширной области журнал „Revista de Chimie“ вполне выполняет свое назначение. В настоящее время журнал является весьма важным источником информации относительно научно-исследовательских работ и промышленности нашей страны, а также новейших достижений за рубежом. В то же время, журнал является средством осведомления зарубежных стран о наших достижениях. Журнал „Revista de Chimie оказывает неоценимые услуги химическим заводам, лабораториям, проектным организациям, учебным заведениям. Его содержание является весьма полезным, интересным и находится на неуклонном подъеме; оформление журнала безукоризненно.

Следовательно, журнал „Revista de Chimie'' заслуживает всемерной поддержки со стороны авторов и читателей.

Академик Ралука Рипан

Недавно было отпраздновано семидесятилетие со дня рождения проф. д-ра Ралуки Рипан, действительного члена Академии Румынской Народной Республики.

Акад. Ралука Рипан родилась в Яссах, 27 июня 1894 года, где училась в начальной и средней школе и завершила свое образование в университете. В 1919 году она была назначена ассистентом Ясского университета, затем в 1920 году работала в качестве заведующего учебной частью при кафедре неорганической и аналитической химии Клужского университета. В 1931 году ей было присвоено звание доктора химии и затем доцента.

В рамках педагогической деятельности Ралука Рипан преподавала различные курсы по аналитической химии, пищевой химии, общей химии и в течение более двадцати лет курс неорганической химии, опубликовав ряд учебников для студентов.

Ее исследовательская деятельность охватывает широкий круг вопросов в области химии комплексных соединений, в отношении метиламинов, двойных солей и, главным образом полиэлектролитов. Она посвятила свою деятельность изучению мало или вообще неизвестных веществ (цианатов, тиоцианатов, селеноцианатов, теллуратов и др.), изо- и гетерополикислот фосфора, кремния и бора с молибденовой и вольфрамовой кислотами, изополипериодических (с трехвалентными медью и серебром), йодомолибденовых и йодовольфрамовых; новых гетерополикислот с центральным ионом, состоящим из фосфора или кремния с одним металлом (Co, Ni, Fe и др.) или из различных металлов или из того же металла разной валентности с молибденовыми или вольфрамовыми кислотами. В рамках этих изысканий, наряду с условиями синтеза изучалось электрическое сродство компонентов, влияние величины аниона и связующих вообще, основность и реактивность изо- и гетерополикислот, природа связей между различными компонентами и их структурой, различные внутри-и междумолекулярные окислительно-восстановительные процессы и кислотно-основные равновесия. Дан ряд новых толкований по растворению химических соединений в воде и органических растворителях, а также по химической теории концентрированных растворов.

Предпринятые теоретические исследования привели к целому ряду практических результатов. Так, следует отметить аналитические методы определения различных исследуемых ионов, применяемые или годные для применения в производстве способы разделения и концентрирования и др.

Многие работы, в том числе проведенные лично, а также вместе с сотрудниками, были представлены на разных международных химических конгрессах, получив высокую оценку.

Наряду со своей обширной и плодотворной научно-педагогической работой акад. Ралука Рипан занимается многосторонней общественной деятельностью, выполняя задания по руководству в области образования и науки в качестве декана химического факультета и ректора Клужского университета, директора Химического института и председателя Клужского филиала Академии, члена Президиума Академии РНР, депутата Великого Национального Собрания и др.

Эта обширная деятельность, получившая признание не только в Румынии, но и за рубежом, была отмечена Румынской Народной Партией и Правительством нашей страны присуждением Государственной Премии I класса, орденами и медалями РНР, званием заслуженного деятеля науки.

Торунский университет им. Николауса Коперника (Польская Народная Республика) присвоил Ралуке Рипан звание доктора «гонорис кауза».

Значительно возросшие потребности в алюминии в связи с развитием отечественной промышленности обусловили сооружение алюминевого комбината мощностью около 50000 т/год, который должен быть введен в строй в 1965 году, используя в качестве сырья боксит из месторождений расположенных в районе гор Пэдуря Краюлуй, располагающих достаточными запасами для обеспечения работы комбината.

В настоящее время сооружаются оба завода комбината для выработки алюминия, а именно:

— в Орадии, вблизи от бокситового месторождения сооружается глиноземный завод;

— в Слатине строится алюминевый завод мощностью на 50 000 т электролитического алюминия в год.

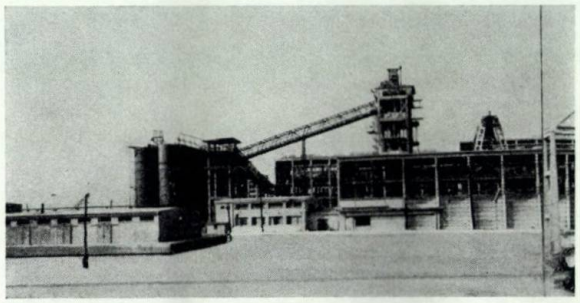
★

Глиноземный завод в Орадя

Для получения глинозема — первый этап производства алюминия — на основании исследования отечественных бокситов был принят классический способ Байера.

Технологический процесс разработан на основе исследований румынских бокситов, проведенных Ленинградским научно-исследовательским институтом ВАМИ.

Глиноземный завод в Орадя вступит в строй в ближайшем будущем. Часть оборудования находится в стадии испытаний и механической обкатки, а установка для приема и гомогенизации боксита уже вступила в строй.



Разгружаемый из вагонов промытый боксит поступает на склад гомогенизации, где обеспечивается постоянство состава сырья. Отсюда боксит транспортируется вместе с необходимым количеством добавляемой извести на шаровые мельницы, работающие совместно со специальными классификаторами и гидроциклонами. В качестве взвешивающей среды применяется раствор каустической соды.

Получаемая в результате помола пульпа подвергается ощелачиванию при 244°С под давлением 33 атм. в автоклавных батареях непрерывного действия с непосредственным паровым подогревом.

Отделение раствора алюмината от нерастворимой части — красного шлама, осуществляется в сгустителях и промывателях больших размеров. Остаточный красный шлам откачивается гидравлическим способом в шламовый отвал, откуда возвращается отстоявшаяся вода.

Для откачки шлама используется свежая вода, а вода возвращаемая из шламового отвала используется в качестве технологической воды. Таким образом достигается глубокое истощение шлама и одновременно осуществляется смягчение воды за счет остаточной щелочности шлама.

Осветление алюминатных щелочей производится с помощью фильтров Келли. Разложение алюмината натрия производится в оснащенных газлифтом батарейных разлагателей непрерывного действия. После разложения получаемая пульпа разделяется при помощи гидроциклонов на гидрат, как конечный продукт и гидрат служащий в качестве затравки при разложении.

Отделение гидрата от материнского щелочного раствора осуществляется сгущением в отстойниках и фильтрацией с помощью вращательных фильтров. Получаемый фильтрат кальцинируется в вращательной печи длиной около 75 м. После охлаждения в трубчатом холодильнике глинозем пневматически транспортируется в складные бункеры или частично расфасовывается в мешки.

Остающийся после отстаивания гидрата материнский щелочный раствор концентрируется в четырехкорпусных испарительных батареях. После концентрирования и каустификации гашеной известью, получаемый натриевый раствор повторно используется при помоле боксита.

При проектировании установок особое внимание уделялось их компактному размещению и расположению соответственно предусмотренному технологическому потоку.

Большинство технологических фаз осуществляется в так называемом «блоке влажной переработки», состоящем из двух зданий, между которыми на открытой площадке размещены различные отстойники, сгустители и промыватели. Параллельно блоку для влажной обработки расположены склад гидрата и печь для кальцинирования.

Заводская территория разбита на три зоны, а именно: наиболее значительная зона, состоящая из производственных помещений и установок, складская зона и зона общих услуг.

Весь участок использован в размере 58%, причем здание занимает 30% заводской площади; из общего объема промышленных установок примерно 20% расположены вне зданий.

Основной характеристикой установки является полная механизация всего технологического процесса и высокий уровень автоматизации. Управление производством осуществляется от контрольных пультов управления, расположенных в цехах, причем наблюдение за основными параметрами всего производства ведется в диспетчерском пункте завода, где расположены приборы центрального пульта. Диспетчер располагает возможностью давать указания производственным цехам непосредственно со своего рабочего места.

Глиноземный завод в Орадя, который войдет в строй в течение текущего года, сооруженный на высоком техническом уровне, будет работать со следующими специфическими расходами на тонну алюминия:

расход, NaOH	59,5 кг/т
расход пара,	3,6 т/т
непосредственная затрата рабочей силы	3,4 ч/т

Слатинский алюминиевый завод

Электролиз глинозема осуществляется на сооружаемом в Слатине заводе. Город Слатина представляет собой весьма важный энергетический узел, питаемый Крайовской ТЭЦ, ГЭС на реке Арджеш и в дальнейшем Дунайскими ГЭС.

Алюминиевый завод включает электролиз алюминия, фабрику анодов, алюминиевый литейный цех и установку для рекуперации фтора.

Электролиз размещен в двух помещениях, причем каждое из них оборудованно ваннами на 63.000 а, оснащенными предварительно выпеченными электродами.

Для обслуживания ванн, каждое помещение оснащено мостовыми кранами специальной конструкции, с помощью которых производится смена анодов, разрыхление корки и питание ванны глиноземом. Таким образом здесь осуществлена полная механизация.

Для питания электроэнергией, рядом с алюминевым заводом сооружается трансформаторная станция на 220/30 кв. С этой станции ток будет питать трансформаторы на 30/0,8 кв, а выпрямление постоянного тока будет осуществляться кремневыми выпрямителями напряжением в 800 в.

Выпрямители будут питать электролизную установку, автоматически поддерживая в ваннах необходимый уровень тока. Выпрямители оснащены датчиками и переключателями для авторегулирования.

Вентиляция электролизных цехов осуществляется с помощью специальной системы. Таким образом предупреждается заражение призаводской атмосферы фтором. В промывателях фтор задерживается путем промывания щелочными растворами карооната натрия; получаемый раствор, содержащий NF, направляется для переработки на установку где производится рекуперация фтора в виде криолита. Благодаря подобной установке алюминевый завод будет потреблять лишь только фторид алюминия и производить криолит.

Электролизные ванны будут применять предварительно спеченные аноды. Для производства этих последних Слатинский завод будет располагать анодной фабрикой, состоящей из склада кальцинированного кокса и смолы, установки для производства пасты, пресса для сырых анодов и печи для их выпечки.

Установка для производства пасты будет оснащена сушилкой для кокса, дробилками и мельницами для измельчения кокса и смолы, ситами и бункерами, оснащенными автоматическими дозаторами, а также смесителями и мешалками непрерывного действия. Вся установка будет автоматизирована, герметизирована и будет находиться под давлением, причем получаемый в результате всасывания воздух очищается от пыли в специальных фильтрах.

Анодная паста преобразуется в сырые аноды с помощью пресса автоматического действия мощностью в 2500 тГ.

Для выпечки предусмотрена камерная печь с косвенным обогреванием, оснащенная мостовым краном. Аноды вводятся в камеры печи, где, упакованные в антрацит подвергаются выпечке при 1200°—1300°С. Манипуляция анодов осуществляется механизированным способом с помощью роликовых конвейеров.

В сборочных цехах для анодов будет построен однорельсовый путь, по которому будут транспортироваться поступающие из электролиза анодные стержни. После того, как аноды собираются вместе с анодными стержнями, их пропускают через печь, где, путем обрызгивания расплавленным алюминием их боковая поверхность покрывается слоем алюминия, защищающим их от окисления в электролизной ванне.

Получаемый из электролиза алюминий поступает в жидком состоянии в литейный цех, где из него отливаются полуфабрикаты.

Литейный цех завода будет выпускать как алюминиевые слитки, стержни и толстые пластины, так и проволоку диаметром в 9—12 мм. Эти сортименты можно будет выпускать либо из чистого металла, либо из алюминеевых сплавов, которые можно будет изготовлять в самом литейном цехе, оснащеном для этой цели индукционной печью для приготовления необходимых сплавов.

Слитки будут отливкаться на автоматических поточных машинах, оснащенных укладчиком для слитков. Бруски и пластины будут изготовляться на вертикальных отливочных машинах полунепрерывного действия, а проволока — отливаться на машинах непрерывного действия конструкции Проперзи. Литейный цех будет оснащен печами для отжига брусков и проволоки.

Решение принятое для планирования заводской территории предусматривает совместиую группировку одинаковых видов производства, исключение перекрестных потоков материалов.

Учитывая, что атмосфера помещений для электролиза алюминия корродирует стекло, для окон электролизных помещений и для башни необходимой для выпуска анодной пасты применен армированный полиэфир, благодаря чему будет достигнут весьма эффектный архитектурный ансамбль.

Сооружение алюминиевого завода осуществляется на основе технической документации, поставленной фирмой Пешиней (Франция). Специальное оборудование поставляется зарубежными фирмами Фиве — Лилль, Кэль, Гаутши, Сименс, Бусс, ЕКЛ, Континуас — Проперзи и другими предприятиями, специализированными в области сооружения оборудования для оснащения алюминиевых заводов.

Вместе с тем значительная часть оборудования, в том числе электролизные ванны, изготовляются отечественными заводами «Прогресул» — Браила, Индепенденца — Сибиу, УМУК — Бухарест, УНИО — Сату Маре и другими.

Слатинский завод должен достигнуть весьма высоких технико-экономических показателей, в том числе:

Тип анодов	предварительно выпеченных
Сила тока в ваннах, а	63000
Расход на тонну:	
— энергии (постоянный ток) квт/ч	14000
— глинозема, кг	1890
— фторированных продуктов (чистого фтора), кг	30
— анодов, кг	440

15 ANI DE ACTIVITATE ÎN SLUJBA INDUSTRIEI CHIMICE

În epoca contemporană ştiinţa şi tehnica stau la baza producţiei materiale. Aceasta ridică probleme deosebit de importante în organizarea industriei.

Empirismul care domina altădată în practica de producţie a dispărut în cea mai mare măsură, ca să facă loc unor concepţii tehnologice bazate pe teoriile moderne ale structurii materiei, metodelor ştiinţifice pentru determinarea transformărilor substanţelor chimice, cineticii reacţiilor chimice, elaborării pe baze inginereşti a instalaţiilor şi utilajelor, controlului fizico-chimic al tuturor fazelor de fabricaţie şi calităţii finale a produselor. Acestea au însemnat un mare salt din necunoscut în conducerea conştientă, ştiinţifică, a producţiei bunurilor materiale.

Omul a pus stăpînire pe microelementele naturii, este în măsură să le cunoască, să le dirijeze către obiective bine stabilite, ştiinţifice sau tehnologice.

Descoperirea din ce în ce mai largă a cauzelor obiective care stau la baza fenomenelor naturale, a legilor care acţionează în natură şi în univers—de la infinitul mic la infinitul mare—constituie baza trainică a cunoaşterii în epoca contemporană. Agnosticismul, concepţie atît de răspîndită altădată, pierde din ce în ce mai mult teren în rîndul oamenilor de ştiinţă.

Fideismul încearcă să se salveze trecînd de la explicarea existenţei în natură şi societate, în forme arhaice, la interpretarea de natura unor teorii moderne, ştiinţifice.

Cunoaşterea, descoperirea şi interpretarea obiectivă a fenomenelor, care constituie baza materialismului dialectic, pătrund tot mai mult în ştiinţele care se ocupă de natură şi univers, de istorie şi societate.

Victoria revoluţiei socialiste în mai multe ţări din Europa, Asia şi America constituie o strălucită afirmare a interpretării pe care materialismul istoric, marxism-leninismul, a dat-o despre dezvoltarea societăţii omeneşti. Aceasta a creat un teren şi mai prielnic pentru răspîndirea concepţiilor din ştiinţele naturii pe baza legilor materialismului dialectic, care au deschis căi nebănuite în cunoaşterea, în cercetarea şi descoperirea cauzelor reale, obiective, ale fenomenelor naturale.

În prima jumătate a secolului nostru s-au descoperit numeroase legi ale realităţii obiective din microstructura materiei. Datorită aparatelor de înaltă tehnicitate se poate urmări un număr mare de fenomene care se petrec în lumea microelementelor, a elementelor şi substanţelor chimice. Cunoştinţele se întind acum departe, spre infinitul mic, asupra unor fenomene altădată neperceptibile, spre infinitul mare, unde fizica şi astronomia au deschis căile de cunoaştere a universului.

Teoriile moderne ale materialismului ştiinţific au început să fie din ce în ce mai răspîndite în concepţia despre lume a oamenilor de ştiinţă.

O dată cu marile descoperiri din ştiinţele naturii, dialectica materialistă şi-a croit drum larg ca metodă de gîndire a oamenilor de ştiinţă care studiază fenomenele din natură.

În secolul nostru, descoperirile din ştiinţele naturii, din fizică, chimie şi biologie au întărit bazele filozofiei marxiste. S-a răspîndit materialismul dialectic nu numai în rîndurile oamenilor politici, economiştilor, filozofilor, dar şi printre aceia care studiază ştiinţele naturii.

Rezultate deosebite s-au obţinut în secolul nostru nu numai în domeniul ştiinţei, dar şi în tehnică.

Întrepătrunderea între ştiinţă şi tehnică a devenit foarte largă, dezvoltarea lor reciprocă stă la bazele producţiei materiale şi a determinat marile succese obţinute în industrie şi agricultură.

Necesităţile creşterii continue a producţiei bunurilor materiale au contribuit în mod hotărîtor la accelerarea ritmului de dezvoltare din ştiinţă şi tehnică.

Descoperirile cele mai noi în tehnologia chimică au deschis căi importante pentru realizarea unor produse cu calităţi şi utilizări deosebite. Se răspîndesc din ce în ce mai mult procedeele catalitice în măsură să rezolve iniţierea sau accelerarea unor reacţii chimice cu mare aplicabilitate industrială, datorită eficienţei lor economice; un cîmp larg şi cu posibilităţi încă nebănuite s-a deschis o dată cu stăpînirea reacţiilor de polimerizare în lanţ şi îndeosebi cu aplicarea în industrie a polimerizării stereospecifice, dirijate în mod ştiinţific spre obţinerea unor materiale sintetice cu calităţi anticipat determinate. Radiochimia a făcut primii paşi în marea industrie chimică.

Ingineria chimică a soluţionat probleme tehnice altădată inabordabile. Se lucrează acum în zona marilor presiuni şi a temperaturilor foarte înalte. S-au găsit soluţii pentru

combaterea celor mai agresive coroziuni. Automatizarea a pus stăpînire pe toate instalaţiile chimice. Elaborarea unor utilaje în măsură să asigure mari capacităţi de producţie a ridicat eficienţa economică a procedeelor pentru fabricarea materialelor sintetice.

În marea bătălie pentru cucerirea unui loc onorabil în producţia industrială, materialele plastice întrec în calitate, în multe domenii, metalele tradiţionale. Ele pătrund tot mai mult în viaţa de fiecare zi a oamenilor.

Firele şi fibrele sintetice, cauciucurile sintetice au cucerit de acum poziţii inexpugnabile în faţa produselor de origine naturală, datorită calităţilor lor excepţionale, posibilităţii de a asigura mari capacităţi de producţie în măsură să răspundă nevoilor din ce în ce mai mari ale creşterii nivelului de viaţă al oamenilor printr-un sortiment foarte variat, util şi frumos.

Industria chimică a devenit un pilon al industriei grele, un element determinant în dezvoltarea unei economii moderne.

Realizarea sarcinilor complexe ale etapei desăvîrşirii construcţiei socialiste în ţara noastră necesită valorificarea optimă a rezultatelor obţinute de cercetarea ştiinţifică şi tehnică pe scară mondială.

Introducerea celor mai noi descoperiri în ştiinţă şi tehnică în practica de producţie duce la rezultate economice importante, la creşterea productivităţii muncii şi reducerea preţului de cost, la lărgirea continuă a sortimentelor.

Ridicarea continuă a nivelului tehnic al producţiei, realizarea unor mari capacităţi de fabricaţie în scopul obţinerii unei eficienţe economice optime constituie politica de bază a partidului şi guvernului, care orientează consecvent eforturile creatoare ale poporului spre valorificarea superioară şi complexă a bogăţiilor naturale ale ţării noastre, pe baza marilor descoperiri ale ştiinţei şi tehnicii contemporane.

Pe această linie s-a născut şi dezvoltat în ritm accelerat industria noastră chimică, creaţie a regimului de democraţie populară, rod al pregătirii teoretice şi practice a tuturor lucrătorilor din acest sector industrial.

Producţia industriei chimice a fost în anul 1963 de 25 de ori mai mare decît în 1948. Procentul de participare al industriei chimice în valoarea totală a producţiei industriale a fost de 3,9% în 1938, de 4,9% în 1948 şi de 9,7% în 1963.

Pentru realizarea acestor creşteri, industriei chimice i s-au acordat importante fonduri de investiţii. Dacă în 1951 investiţiile în industria chimică reprezentau 4,9% din totalul investiţiilor din industrie, în anul 1963 acest procent era de 22,6%.

Creşterea importanţei industriei chimice în ansamblul economiei este evidentă. Acest proces se manifestă şi în continuare, prevederile de perspectivă indicînd cu prisosinţă aceasta.

În sprijinul acestei acţiuni, un rol important îl are Revista de Chimie, care prin temele tratate şi nivelul articolelor publicate a contribuit la informarea despre cele mai economice procedee de valorificare superioară a bogăţiilor ţării noastre, cele mai moderne tehnologii de fabricaţie, automatizarea producţiei, metode analitice fizice şi chimice pentru controlul de calitate.

Industria chimică, ramură de bază a sectorului mijloacelor de producţie, este în măsură să aibă o mare contribuţie la progresul tehnic în toate ramurile economiei.

Utilizarea produselor chimice permite creşterea sortimentelor în toate ramurile, creşterea productivităţii muncii sociale, scăderea preţului de cost, lărgirea bazei de producţie a bunurilor materiale, realizarea lor în condiţii optime de eficienţă economică, utilitate şi frumuseţe.

Cu prilejul împlinirii a 15 ani de activitate a Revistei de Chimie, felicităm oamenii de ştiinţă, profesorii, inginerii, chimiştii care au împărtăşit zi de zi tuturor sectoarelor industriei chimice din experienţa şi cunoştinţele lor prin publicarea unor articole şi studii valoroase.

Felicităm colectivul redacţional pentru munca neobosită pe care a depus-o la îmbunătăţirea continuă a conţinutului revistei şi a tematicii alese, precum şi pe lucrătorii din sectorul poligrafic pentru realizarea din ce în ce mai îngrijită a formei de prezentare a revistei.

Atragerea celor mai experimentaţi specialişti în chimie din ţara noastră la rezolvarea problemelor teoretice şi practice ale multiplelor preocupări ridicate de producţie a adus reale foloase în îndrumarea şi perfecţionarea continuă în muncă a lucrătorilor din industria chimică, ajutîndu-i în mod direct la introducerea metodelor celor mai moderne şi mai economice de cercetare, proiectare, fabricare şi control al procesului de producţie şi de îmbunătăţire necontenită a sortimentelor şi calităţii produselor.

Deşi 15 ani de activitate a revistei reprezintă o perioadă scurtă în comparaţie cu revistele similare de specialitate din ţările care dispun de o veche tradiţie în domeniul chimiei industriale, totuşi revista a publicat o serie de articole scrise cu competenţă în

legătură cu posibilitățile de dezvoltare a principalelor ramuri ale industriei chimice din țara noastră, cum sînt cele legate de chimizarea gazului metan, a țițeiului, a sării, a minereurilor neferoase.

Publicarea în revistă a unor lucrări originale axate pe îmbunătățirea tehnologiilor existente, pe elaborarea unor procese tehnologice noi adaptate materiilor prime indigene, pe îmbunătățirea metodelor de analiză și control al producției, pe probleme legate de mecanizarea și automatizarea proceselor de producție, cît și de protecția muncii și tehnica securității a constituit un valoros schimb de experiență și un real aport la îndrumarea unităților noastre productive. Asemenea articole în care s-au analizat problemele tehnice și economice ale dezvoltării producției au contribuit la creșterea cantitativă și calitativă a unor produse chimice anorganice de bază, metale neferoase, îngrășăminte chimice pentru agricultură, produse fitofarmaceutice, medicamente, coloranți de sinteză, produse petrochimice, materiale plastice, fire și fibre sintetice, cauciuc sintetic, lacuri și vopsele, detergenți și altele.

Un rezultat eficace a fost obținut prin tratarea problemelor de inginerie chimică privind metode de calcul pentru dimensionarea unor utilaje moderne de mare eficacitate în industria chimică, probleme legate de automatizarea și optimalizarea instalațiilor industriale și cele legate de bilanțul termic și energetic al noilor instalații.

Un sprijin real a fost adus prin tratarea în coloanele revistei a problemelor legate de latura economică a producției, de eficiența noilor investiții.

Însușirea de către ingineri și chimiști a aspectelor economice ale producției are o importanță deosebit de mare. Asemenea probleme, ca alegerea celor mai eficiente materii prime și procedee tehnologice, a capacităților optime ale instalațiilor, obținerea celei mai ridicate productivități a muncii, scăderea masivă a prețului de cost, sînt capitale în realizarea unei industrii chimice moderne. Problemele legate de coroziunea instalațiilor, epurarea apelor reziduale, valorificarea unor subproduse și eliminarea deșeurilor și a haldelor incomode au format obiectul multor articole din revistă.

Studiile de conjunctură ale pieței externe a produselor chimice interesează într-un grad înalt colectivele din conducerea direcțiilor generale, a institutelor de proiectări și a uzinelor.

Industria chimică a devenit una dintre principalele ramuri de export a economiei țării noastre.

Informațiile de natură tehnică și economică au interesat masa largă a cititorilor revistei și joacă un rol important în documentare.

Pe lîngă contribuția directă în rezolvarea temelor dezbătute, articolele Revistei de Chimie au contribuit larg la îmbogățirea cunoștințelor tehnico-inginerești ale tinerelor cadre ; aceasta se reflectă în competența cu care se conduc și exploatează instalațiile complexe care au fost puse în funcțiune. Dacă în anul 1950 erau în industria chimică 30 000 de lucrători, în anul 1964 această cifră a crescut la 95 000. În industria chimică lucrează în 1964 aproape 7 500 ingineri, dintre care 1 900 în proiectare și 1 300 în cercetare. Această bază a cititorilor revistei se va lărgi continuu, o dată cu dezvoltarea industriei chimice.

Marile realizări obținute cu sprijinul direct și sub îndrumarea partidului s-au oglindit, ca o încununare a eforturilor depuse de întreaga masă de lucrători din industria chimică, în paginile Revistei de Chimie, care a făcut prezentarea uzinelor și combinatelor petrochimice de la Onești, Borzești, Săvinești, Brazi, a celor de îngrășăminte chimice de la Piatra Neamț, Victoria, Făgăraș, Valea Călugărească, Năvodari, a noilor uzine în construcție de la Craiova, Turnu Măgurele, Tg. Mureș, a uzinelor din industria anorganică de la Ocna Mureș, Govora, Tîrnăveni și altele.

Eforturile depuse pentru realizarea unei industrii chimice moderne, problemele ce urmau să fie atacate și modul în care acestea au fost rezolvate, într-un cuvînt istoria acestei tinere industrii, rămîn înscrise în paginile celor cincisprezece ani de apariție a Revistei de Chimie ca o mărturie a răspunsului dat de oamenii muncii din sectorul chimic la chemarea partidului privind dezvoltarea multilaterală a acestei ramuri.

Experiența cîștigată în cei cincisprezece ani, precum și competența cu care au fost abordate și rezolvate problemele de importanță majoră în paginile Revistei de Chimie constituie chezășia că această publicație va sprijini în continuare, prin conținutul ei, dezvoltarea rapidă a industriei chimice.

Ținînd seamă de rolul pe care chimia modernă îl deține astăzi în dezvoltarea bazei materiale a societății, asigurarea unui înalt nivel de viață al oamenilor muncii, industriei chimice din țara noastră i se întrevede în anii care urmează o importanță și mai mare.

Progresele realizate pe plan mondial în ultimii ani în domeniul științei și ingineriei chimice fac ca pregătirea cadrelor să nu se poată încheia o dată cu terminarea facultății,

perfecționarea trebuind să fie continuă, fiind absolut necesar să se îmbine în mod creator realizările științei contemporane cu experiența practică de fiecare zi din secțiile de fabricație, laboratoarele de cercetări și atelierele de proiectare.

Dezbaterea problemelor atacate sub aspect multiplu — științific, tehnic și economic — trebuie să devină o practică curentă pentru cadrele tehnice din întregul sector chimic. În acest scop este necesară dezvoltarea în continuare a unei culturi științifico-tehnice și economice bazate pe cele mai noi realizări. Numai înarmați cu o asemenaa cultură vom putea soluționa problemele complexe ce se pun în practica de producție chiar și în cadrul celor mai limitate specializări. Spre aceste obiective Revista de Chimie trebuie să-și îndrepte activitatea, paralel cu lărgirea și aprofundarea tematicii, articolelor, studiilor, documentării și informațiilor, după cerințele pe care viața le impune. În acest scop este necesar să se publice studii tehnico-economice, lucrări cu caracter științific, tehnologic, antrenînd pentru elaborarea lor forțele cele mai valoroase de academicieni, profesori din institutele politehnice și universități, ingineri și chimiști cu o înaltă pregătire și practică în producție, cercetare și proiectare, economiști cu o largă viziune asupra dezvoltării industriei chimice.

În acest mod Revista de Chimie va continua să joace un rol important în dezvoltarea industriei chimice din țara noastră.

Spor la muncă și noi succese!

Mihail Florescu

Ministrul Industriei Petrolului și Chimiei

În promovarea continuă a progresului tehnic, proces legic în orînduirea socialistă, revistelor de specialitate le revine sarcina de a informa competent și operativ asupra celor mai valoroase realizări tehnico-științifice din țară și străinătate în ramura lor de activitate, de a contribui la realizarea unui larg schimb de experiență între inginerii din aceeași specialitate.

Pentru a îndeplini această sarcină Revista de Chimie trebuie să reflecte o sferă largă de preocupări într-unul din sectoarele de producție industrială în care știința și tehnica sînt în mod deosebit în continuă prefacere.

Ca urmare a activității stăruitoare depuse de statul nostru pentru progresul tehnic, cercetarea fundamentală și departamentală cunoaște o amplă dezvoltare, proiectarea se realizează tot mai mult pe baza soluțiilor celor mai moderne, industria este dotată într-un ritm rapid cu utilaje și instalații de cea mai înaltă tehnicitate.

Orientîndu-și întreaga activitate pe baza Directivelor Congresului al III-lea al P.M.R., căutînd permanent să răspundă principalelor preocupări ale cadrelor de specialitate decurgînd din planurile tehnice, asigurîndu-și colaborarea unui număr însemnat de specialiști de cea mai înaltă competență, Revista de Chimie se prezintă cu un conținut bogat, util, la nivelul celor mai bune publicații de specialitate.

De mulți ani Revista de Chimie este apreciată și peste hotare, aducînd o prețioasă contribuție la popularizarea importantelor realizări ale țării noastre, la creșterea prestigiului oamenilor de știință și al cadrelor tehnico-inginerești din Republica Populară Romînă.

La împlinirea a cincisprezece ani de la apariția Revistei de Chimie, Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor felicită călduros comitetul de redacție, colectivul redacțional și pe colaboratori, exprimîndu-și convingerea că și pe viitor Revista de Chimie va fi un sprijin de seamă pentru cadrele tehnice în efortul pe care îl depune spre promovarea permanentă în practica producției a noului în tehnică.

Dimulescu

Membru corespondent al Academiei R.P.R.
Președintele Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor

Împlinirea a 15 ani de la apariția primului număr al Revistei de Chimie marchează, pe drumul mereu ascendent al dezvoltării industriei chimice în Republica Populară Romînă, un jalon care se cuvine a fi remarcat. Dacă pe de o parte țara noastră este dotată de natură cu surse bogate și variate de materii prime, este nu mai puțin adevărat că acestea au fost puse în valoare abia după preluarea puterii de stat de către clasa muncitoare. În intervalul de timp excepțional de scurt, de circa 15 ani, a răsărit, distribuită judicios pe întregul teritoriu al țării, o vastă rețea de combinate chimice, integrate într-un sistem economic complex ce include armonios producerea de energie, industria constructoare de mașini și o agricultură mecanizată, toate în continuă dezvoltare și perfecționare. Industria chimică propriu-zisă, automatizată într-un grad foarte avansat, cuprinde cele mai variate, practic toate ramurile imaginabile, de la acizii și bazele anorganice la cele mai fine fibre sintetice și materiale plastice. Alte realizări și mai mărețe se ivesc la orizont.

Revista de Chimie, care oglindește într-o mare măsură această vertiginoasă dezvoltare și care este menită să informeze și să îndrumeze pe chimiștii din industrie, și-a cîștigat un nume cunoscut și respectat în țară și străinătate. Îi urăm, și pe mai departe, o dezvoltare corespunzătoare menirii ei.

C. D. Nenitzescu

Președintele Secției de chimie a Academiei R.P.R.

Revista de Chimie se găsește la jumătatea celui de-al doilea deceniu de la înființarea sa. Este un prilej să ne gîndim la începuturile ei, la drumul parcurs, să-i punctăm succesele, să-i desprindem calea de viitor.

Cu un început modest, avînd profil larg și multe preocupări de informare și prelucrare a literaturii, revista noastră și-a ridicat an de an nivelul, cuprinzînd în paginile sale lucrări originale și realizări ale industriei chimice romînești, și-a însușit ferm cauza scumpă poporului nostru — a industrializării socialiste — și a transmis cititorilor într-o formă și conținut mereu mai bune elementele progresului tehnic din sectorul chimiei.

Prestigiul de care se bucură ea astăzi atît în țară, cît și în afara ei este binemeritat dacă ne gîndim la substanța articolelor publicate, la aspectul său atrăgător, la obiectivele pe care le-a urmărit.

Restrîngîndu-și profilul, proces firesc al dezvoltării, îmbunătățindu-și și îmbogățindu-și mereu tematica, receptivă la tot ce este nou, orientată după preocupările de bază ale științei și industriei chimice, fidelă scopului pentru care a fost înființată, sîntem convinși că Revista de Chimie va figura și în viitor printre cele mai de seamă publicații de specialitate din țara noastră.

Îi dorim succes deplin pe acest drum.

C. D. Nenitzescu

Președintele Filialei din Iași a Academiei R.P.R.

Cincisprezece ani de apariție reprezintă o activitate frumoasă a unei reviste dacă socotim foloasele reale aduse de aceasta economiei noastre.

Nu putem să nu facem o legătură directă între dezvoltarea sectorului pe care îl deservește, despre succesele acestuia la care și-a adus o contribuție Revista de Chimie și creșterea prestigiului revistei prin conținutul și varietatea problemelor prezentate, atracția și mobilizarea pe care o exercită din ce în ce mai mult în rîndul acelora care și-au pus toate cunoștințele, toată priceperea, toată puterea de muncă în slujba traducerii în viață a sarcinilor puse de partidul nostru pentru construirea unei industrii chimice moderne, care să valorifice la un grad înalt potențialul de materii prime de care dispune țara noastră.

În această perioadă revista a reuşit să dezbată problemele tehnice cele mai importante ale industriei chimice, reuşind să insereze în paginile sale rezultatele muncii de cercetare, experienţă din producţie, recenzii tehnice şi bogate materiale informative care au făcut-o să fie apreciată şi peste graniţă.

Un merit deosebit al comitetului de redacţie este acela de a fi găsit căile cele mai bune pentru a atrage tineretul studios să-şi publice lucrările, precum şi a celor mai buni specialişti şi, ceea ce este un început bun, şi a specialiştilor străini.

Sarcinile dezvoltării industriei chimice în continuare sînt măreţe, şi problemele tehnice şi economice sînt deosebit de importante.

Mergînd în continuare pe acelaşi drum, inserînd în paginile sale cele mai noi rezultate obţinute de industria noastră şi procurînd importante informaţii din afară, Revista de Chimie va fi de un real folos pentru industria chimică şi va aduce un aport deosebit la formarea cadrelor care să conducă această industrie.

Vicepreşedinte al Comitetului de Stat al Planificării

Revista de Chimie este tînără ca şi industria chimică din patria noastră.

Pe plan industrial, Republica Populară Romînă a început să se afirme dincolo de hotarele ei, atît prin volumul cît şi prin calitatea produselor chimice, mulţumită unui efort colectiv uriaş, la care Revista de Chimie şi-a adus cu prisosinţă contribuţia.

Periodic reprezentativ al activităţii chimiştilor din ţara noastră, Revista de Chimie a reuşit să-i sprijine pe aceştia în ridicarea nivelului pregătirii tehnico-ştiinţifice printr-o amplă şi susţinută documentare ştiinţifică şi prin articole care reflectă aspectele dezvoltării fără precedent a industriei chimice naţionale.

Punerea la dispoziţia cercetătorilor chimişti din industrie a coloanelor revistei pentru lucrările lor originale a făcut cunoscută peste hotare rodnica lor activitate, a stimulat munca de cercetare şi a contribuit la îmbunătăţirea multor procese tehnologice.

Drumul parcurs de Revista de Chimie în cei 15 ani de apariţie regulată este o chezăşie pentru viitorul ei.

Urez Revistei de Chimie noi succese şi felicit călduros comitetul ei de redacţie pentru frumoasele rezultate obţinute pînă în prezent.

Director general al Combinatului chimic-Borzeşti

Salutăm aniversarea a 15 ani de existenţă a Revistei de Chimie, tovarăş preţios pe calea progresului tehnic de-a lungul existenţei noastre.

Răsfoind paginile Revistei de Chimie regăsim în ele aceleaşi preocupări şi aceeaşi evoluţie care au caracterizat şi activitatea noastră de proiectare în industria chimică anorganică şi a metalelor neferoase.

Sumarul Revistei de Chimie pe perioada 1950—1964 apare ca o oglindă fidelă a preocupărilor noastre:

« Metode noi în metalurgia cenuşilor de pirită cu conţinut de cupru » — alături de proiectele primei instalaţii de decuprare de la noi din ţară.

« Progrese în industria azotului », « Progrese în industria acidului azotic sintetic », « Progrese în fabricarea nitratului de amoniu » — bogat material documentar pus la

dispoziția proiectanților ce aveau importanta sarcină de a pune bazele industriei de îngrășăminte cu azot din țara noastră.

« Alegerea amplasamentelor noilor uzine chimice » — ghid al proiectanților ce urmau a amplasa uzine noi, trecute astăzi în rîndul celor vechi : USAS — Năvodari, Uzinele sodice — Govora, uzina Carbochim și altele.

Perioada 1955—1964 : sute de articole și comunicări originale ale elitei de cercetători, proiectanți, cadre didactice și specialiști din uzine, recenzii, note, realizări. Ar fi necesare multe pagini pentru a ilustra evoluția pozitivă, în formă și conținut, a Revistei de Chimie, de la începuturile sale pînă la maturitatea de astăzi, reflectată printr-o prezentare grafică excepțională și prin articole de înaltă ținută științifică.

Este suficient să amintim de paginile care tratează în ultimii ani despre « Obținerea și separarea compușilor de niobiu și tantal » sau « Aplicarea mașinilor de calcul în chimie » pentru a aprecia valoarea saltului calitativ realizat de la « Probleme de care trebuie să se țină seamă la proiectarea și exploatarea instalațiilor de superfosfați » — 1955 — pînă la imaginea a 20 de ani de « Realizări în industria chimică din R.P.R. » — 1964.

Trecînd de mult hotarele țării, Revista de Chimie face cunoscut și prezintă lumii întregi preocupările și rezultatele celor ce muncesc neprecupețit pentru dezvoltarea industriei chimice din țara noastră.

Urăm Revistei de Chimie să rămînă și pe viitor același tovarăș prețios atît pentru noi, lucrătorii din proiectare, cît și pentru toți inginerii și tehnicienii din laboratoare și uzine, aducînd mai departe contribuția pe calea progresului tehnic, pentru ridicarea industriei chimice spre cele mai înalte culmi.

Director IPRAN

Revistele de specialitate corespund nivelului științific și tehnic al autorilor și cititorilor lor ; ele reflectă poziția științifică și tehnică a forurilor care le editează și a țărilor în care apar.

Între Revista noastră de Chimie și noua noastră industrie chimică se poate desluși un astfel de paralelism : ambele au avut începuturi modeste, au aproximativ aceeași vîrstă, ambele progresează acum la niveluri superioare, ambele au resurse care îndreptățesc încrederea și speranțe optimiste.

Rolul documentării în progresul științific și tehnic nu mai este pus la îndoială. Documentarea rezolvă — parțial și uneori definitiv — problemele celor care o consultă. De aceea, eforturile, oricît de mari, pentru dezvoltarea mijloacelor de informare și pentru folosirea lor rămîn abia suficiente.

Revista de Chimie — în limita spațiului grafic restrîns de care dispune și în domeniul larg care îi revine — își îndeplinește menirea sa. Ea este acum o sursă importantă de informare despre cercetările și industria din țara noastră și despre progresele recente de peste hotare. Ea este și un mijloc de informare a străinătății asupra realizărilor noastre. Revista de Chimie aduce servicii de necontestat în uzine, laboratoare, ateliere de proiectare, învățămînt. Conținutul ei este util, interesant și în continuu progres ; înfățișarea este ireproșabilă.

Revista de Chimie merită tot sprijinul autorilor și cititorilor ; este un sprijin de care beneficiază tocmai cei care îl dau.

Membru corespondent al Academiei R.P.R.

Academician profesor doctor RALUCA RIPAN

(Cu ocazia aniversării a 70 de ani)

În 1948, o dată cu reorganizarea Academiei Republicii Populare Romîne, tovarășa Raluca R i p a n, profesor de chimie anorganică la Universitatea din Cluj, a fost aleasă membră titulară a Academiei, fiind prima femeie academician din țara noastră. Această cinstire deosebită i s-a făcut apreciindu-se încă la acea dată contribuțiile aduse în cîteva direcții de activitate: profesor la universitate, cercetător în știință, cu importante merite în organizarea învățămîntului și cercetări științifice, activistă pe teren social.

Acad. prof. dr. Raluca R i p a n s-a născut la 27 iunie 1894, la Iași, unde și-a făcut și studiile, pînă la obținerea licenței în chimie (1919). Avînd ca profesori eminentele personalități ale Universității ieșene, ca Petre B o g d a n, Anastase O b r e j a, Nicolae C o s t ă c h e s c u și alții, acad. prof. dr. Raluca R i p a n a primit de la aceștia, o dată cu învățătura, o erudiție ce caracteriza școala ieșeană și acea pasiune nepotolită pentru cercetarea de laborator care i-a orientat viața și i-a profilat întreaga activitate.

Numită, îndată după terminarea studiilor, asistentă la catedra de chimie fizică din Iași, acad. prof. dr. Raluca R i p a n s-a transferat, în 1920, la Universitatea din Cluj, în calitate de șef de lucrări la catedra de chimie anorganică și analitică. Aceste domenii ale chimiei le-a cultivat în primii săi ani de muncă în învățămîntul superior, ele i-au oferit în continuare cadrul desăvîrșirii în specialitate și titlurile superioare de doctor în chimie (1922) și de docent în chimie (1931). Chimia anorganică și analitică a rămas în terenul de muncă al acad. prof. dr. Raluca R i p a n de-a lungul întregii sale activități.

În 1920, la Cluj, se organiza un învățămînt superior de chimie, care avea să se întărească, în scurt timp, prin intensa muncă de cercetare în laboratoarele organizate sub conducerea profesorilor A. O s t r o g o v i c h, Gh. S p a c u și D. R ă d u l e s c u. Acad. prof. dr. Raluca R i p a n a stat de la început în fruntea echipei care avea să constituie « școala de chimie anorganică și analitică a prof. Gh. S p a c u».

De la începutul carierei sale, acad. prof. dr. Raluca R i p a n a dat dovadă de un însemnat număr de calități de seamă. O mare putere de muncă i-a susținut pasiunea pentru activitatea didactică și de cercetare. Dorința puternică de a cunoaște și înțelege se îmbină cu o iscusință deosebită în practica cercetării. Bazată întotdeauna pe o documentare completă a problemei urmărite, a pus și pune entuziasm în acceptarea noului, făcînd uz mereu de metode moderne în cercetare, atacînd cu îndrăzneală teme noi de lucru și adoptînd cu încredere concepții noi în interpretarea rezultatelor.

Valorificînd cu neîntrecută consecvență asemenea calități, în munca sa, acad. prof. dr. Raluca R i p a n a constituit și rămîne un exemplu mobilizator pentru ridicarea prin muncă a multor serii de studenți și cercetători, astfel că astăzi are un important număr de elevi și colaboratori apropiați, care duc mai departe o operă de seamă și ramifică în multe direcții o adîncă și competentă investigație științifică.

Cu alesele sale calități intelectuale și cu o neobișnuită putere de muncă, acad. prof. dr. Raluca R i p a n a făcut strălucit față la toate exigențele învățămîntului și cercetării chimice. A inițiat, îndrumat și condus lucrările de chimie analitică, de chimie anorganică, alimentară, ale multor serii de studenți, a conceput, elaborat și predat cursuri ample și de un ridicat nivel științific la catderele de chimie anorganică, chimie analitică și altele, a organizat și utilat laboratoare pentru instruirea studenților și pentru munca științifică a cadrelor didactice și a cercetătorilor științifici, a elaborat și executat, de-a lungul anilor, o lungă și variată tematică de cercetare, la catedră și în Institutul de chimie din Cluj al Academiei. Este, mai ales, remarcabil faptul că acad. prof. dr. Raluca R i p a n a efectuat personal, alături și împreună cu colaboratorii și elevii săi, cea mai mare parte dintre lucrările ce i-au consolidat unanim prețuita reputație de profesor și om de știință.

Cînd, în 1941, a ocupat catedra de chimie anorganică de la Universitatea din Cluj, activitatea științifică a acad. prof. dr. Raluca R i p a n era de mult cunoscută căci ea se cuprindea în peste 50 de lucrări științifice publicate în revistele de chimie din țară și străinătate, lucrări citate în tratatele de chimie analitică, recenzate și solicitate de mulți cercetători din străinătate.

Activitatea științifică a acad. prof. dr. Raluca R i p a n din perioada de peste două decenii, dintre terminarea studiilor și numirea sa în fruntea catedrei de chimie anorganică de la Universitatea din Cluj, trebuie să fie privită distinct de activitatea sa ulterioară. Distincția se cere făcută în raport cu condițiile muncii în învățămînt, sub regimul trecut, și după 1945, sub regimul nostru democrat-popular.

În regimul trecut, acad. prof. dr. Raluca R i p a n a lucrat izolat, cu preocupări care practic nu aveau contingență decît cu sarcinile de instruire a studenților și cu cererile de analize curente ale unor mici întreprinderi particulare. Puținii colaboratori ce i-a avut în răstimpuri au fost numai ocazionali, iar greutățile de ordin material pe care le-a întîmpinat amenințau adesea să-i striivească orice inițiativă.

Dintre lucrările pe care acad. prof. dr. Raluca R i p a n le-a executat în această perioadă de timp se evidențiază mai ales studiile sale asupra aminelor metalice. În cadrul lor au fost urmăriți factorii care determină proprietățile noilor compuși, obținuți în mare număr: s-au studiat electroafinitatea partenerilor componenților edificiului complex, influența pe care o are mărimea anionului grupei organice, respectiv ligandului în general, asupra proprietăților unor serii întregi de metilamine etc.

Rezultate interesante i-a adus studierea în mediu anhidru a unor « săruri duble», al căror caracter complex a reușit să-l stabilească nu numai pe cale sintetică și analitică, ci și prin examinarea proprietăților fizico-chimice ale acestora. De asemenea a întreprins studii asupra unor grupe de combinații mai puțin sau deloc cunoscute, cum au fost cianații, tiocianații și selenocianații metalici, telurații, telurații etc. Din aceste preocupări au rezultat numeroase aplicații practice, metode analitice pentru determinarea diverșilor ioni studiați. Numele acad. prof. dr. Raluca R i p a n se întîlnește frecvent în chimia compușilor seleniului.

Cu o bogată experiență în învățămînt, ca profesor, și în cercetare, ca om de știință cunoscut, acad. prof. dr. Raluca R i p a n începe după instaurarea regimului democrat-popular în țara noastră o nouă perioadă de activitate cu rezultate mult sporite. Sprijinul multilateral și prețuirea pe care regimul nostru le acordă consecvent învățămîntului superior și cercetării științifice, oamenilor

care cultivă ştiinţa şi cercetarea au înzecit elanul de muncă şi de creaţie al acad. prof. dr. Raluca Ripan în cele două decenii ce s-au împlinit.

Cu emotivitatea ce o caracterizează, acad. prof. dr. Raluca Ripan a simţit că « deschizînd ferestrele izolatului său laborator — cum a menţionat odată D-sa — orizontul larg de perspective şi orientările noi, ce s-au ivit după 1945, fac ca satisfacţiile şi bucuriile, pe care le-a avut pînă aici în muncă, să rămînă timide simţăminte în faţa măreţiei sarcinilor ce se pun de acum încolo omului de ştiinţă şi cultură ».

Cu emoţii puternice, dar şi cu entuziasm ferm, acad. prof. dr. Raluca Ripan a primit şi a dus la îndeplinire noile încredinţări şi sarcini ce i-au revenit.

Între 1947 şi 1952 a îndeplinit funcţia de decan al Facultăţii de chimie, iar între 1952 şi 1957 a deţinut demnitatea de rector al Universităţii din Cluj. În reţeaua Academiei, acad. prof. dr. Raluca Ripan conduce Institutul de chimie de la Cluj, de la înfiinţarea lui şi pînă în prezent, iar din 1957 pînă în prezent deţine funcţia de preşedinte al Filialei din Cluj a Academiei R.P.R.

Cea dintîi dintre atribuţiile care i-au revenit în cadrul funcţiunilor şi demnităţilor avute a fost să creeze condiţiile unei munci ştiinţifice de mari proporţii colectivelor sale de lucru din catedră şi din Institutul Academiei, să fixeze şi să urmărească realizarea unei tematici de lucru corespunzătoare noilor cerinţe puse ştiinţei în ţara noastră. Rezultatele îndeplinirii acestor îndatoriri sînt grăitoare: laboratoarele de chimie anorganică şi analitică de la Universitatea din Cluj dispun de mijloace materiale şi cadre calificate, care asigură un învăţămînt şi o tematică ştiinţifică de calitate. Institutul de chimie al Academiei a devenit un complex al cercetării ştiinţifice de chimie, care, dispunînd de utilaj şi aparatură modernă, rezolvă probleme de actualitate şi aduce contribuţii în domenii importante ale ştiinţei chimice. În evoluţia tematicii de cercetare a Institutului s-a vădit, an de an, interesul puternic pe care îl poartă acad. prof dr. Raluca Ripan introducerii noului, legării cercetării de preocupările actuale în ştiinţă şi perfecţionării neîncetate a mijloacelor de investigaţie.

În a doua perioadă a activităţii sale ştiinţifice, acad. prof. dr. Raluca Ripan realizează cercetări mai dezvoltate şi îmbrăţişează probleme esenţiale ale chimiei anorganice, de importanţă atît teoretică cît şi practică. În cele două decenii ale acestei perioade D-sa publică alte 150 de note, însumînd astfel peste 200 de lucrări ştiinţifice.

Cercetările conduse în colective numeroase de muncă, de care a dispus în acest timp, conturează cîteva direcţii principale de preocupări.

Cea dintîi o reprezintă studiile privitoare la combinaţiile complexe şi în special cele ce se referă la clasa polielectroliţilor.

Aceste studii au început cu cercetări referitoare la izo- şi heteropoliacizii siliciului, fosforului şi borului, cu acizii molibdenic şi wolframic, şi compuşii lor de felul sărurilor. Pentru lămurirea problemelor ce se pun în jurul constituţiei, a bazicităţii şi reactivităţii, precum şi a unor însuşiri particulare ale acestor acizi şi combinaţii, mijloacele obişnuite în trecut ale sintezei, analizei chimice şi cîteva alte determinări din arsenalul investigaţiei clasice nu erau suficiente. Acad. prof. dr. Raluca Ripan şi colectivele sale de lucru au făcut apel la noi metode de lucru, au utilizat posibilităţile deschise de polarografie, cromatografie, electrocromatografie, spectroscopie şi mai ales de utilizarea izotopilor radioactivi, radiocromatografie etc.

În legătură cu izopoliacizii au fost studiate soluţiile apoase ale acidului boric, soluţiile concentrate de acid fosforic şi s-au sistematizat consideraţii asupra unei teorii chimice a soluţiilor concentrate.

Studiul acizilor periodici a fost întreprins în cadrul unui important număr de lucrări, aducîndu-se contribuţii la cunoaşterea constituţiei, bazicităţii acizilor izopoliperiodici care se formează, capacităţii acidului ortoperiodic de a funcţiona ca ligand în complecşi metalici de cupru şi argint, la valenţă excesivă (III), sau a capacităţii iodului heptavalent de a fi ion central în complecşi cu ionii molibdenic, respectiv wolframic, ca liganzi.

Multe dintre aceste rezultate au fost prezentate în congrese internaţionale de chimie, la Budapesta, Moscova, Lisabona, Geneva, Paris, Detroit, München, Londra, Stockholm, Wroczlaw etc., unde au fost apreciate şi au dus la discuţii interesante.

Cercetările prezente ale acad. prof. dr. Raluca Ripan şi colaboratorilor în domeniul polielectroliţilor se referă la sinteza, studiul proprietăţilor fizico-chimice şi caracterului complex al unui nou grup de compuşi care au ca ion central un ion nemetalic (P, Si) şi un metal (Co, Fe, Ni etc.), ori metale de aceeaşi natură, dar de valenţă diferită, sau, în fine, metale cu totul diferite.

Heteropolicombinaţiile cu ioni centrali metalici prezintă cîteva particularităţi faţă de însuşirile heteropolicombinaţiilor cu ioni centrali nemetalici.

În cadrul acestor studii se confirmă că însuşirea elementelor tranziţionale de a forma heteropolicombinaţii este o proprietate generală. Domeniul compuşilor coordinativi se lărgeşte considerabil prin aceste noi posibilităţi de sinteză.

Studiile conţin noi interpretări cu privire la dizolvarea combinaţiilor chimice în apă, precum şi în solvenţi organici, ori în amestecuri de aceştia, şi aprecieri ale mecanismului de funcţionare a schimbătorilor de ioni etc.

Cercetările recente conduse de acad. prof. dr. Raluca Ripan urmăresc astfel, pe de o parte, să extindă în suprafaţă domeniul heterocombinaţiilor şi, în acelaşi timp, să descifreze natura legăturilor din aceste edificii, să cunoască diferitele procese oxido-reducătoare intra- şi intermoleculare şi echilibrele acido-bazice la care acestea participă.

Dintre rezultatele teoretice dobîndite unele au arătat posibilitatea de a se aplica în producţie, în operaţiile ce comportă separările, concentrările sau analiza diferitelor elemente (Bi, Mo, Re, Te, U, Au etc.).

O preocupare de seamă o constituie pentru acad. prof. dr. Raluca Ripan latura practică a cercetării ştiinţifice. D-sa urmăreşte cu mult interes atît posibilităţile de aplicare a rezultatelor dobîndite în cercetare cît şi studierea problemelor de importanţă economică şi industrială. Astfel, plecînd de la interesul capital pe care îl prezintă în viitor exploatarea unor elemente rare şi dispcrse, existente în subsolul ţării noastre, a înscris în tematica de lucru a colectivelor ce conduce diferite studii privind comportarea ionilor şi compuşilor acestora.

Bogata activitate ştiinţifică a acad. prof. dr. Raluca Ripan i-a prilejuit stabilirea de relaţii ştiinţifice cu savanţi de mare renume dintr-un mare număr de ţări. Participînd la numeroase reuniuni ştiinţifice şi congrese internaţionale, D-sa a adus servicii importante cercetării de specialitate de la noi, făcînd cunoscute direct peste hotarele ţării multe dintre rezultatele dobîndite. Acad. prof. dr. Raluca Ripan şi-a cîştigat simpatii în lumea ştiinţifică, izvorîte din consideraţia pentru valoarea, dar şi bogata sa activitate.

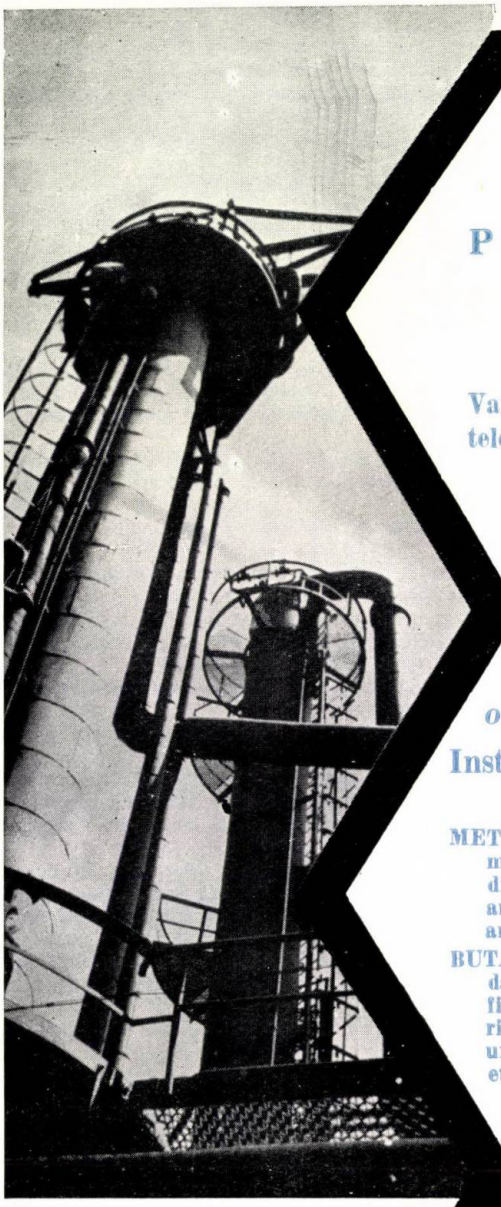
Un eveniment de înaltă satisfacţie, atît pentru D-sa personal cît şi pentru ştiinţa chimică de la noi, l-a constituit recenta decernare a titlului de Doctor Honoris Causa din partea Universităţii « Nicolaus Copernicus » din Torun (R. P. Polonă).

Numeroase au fost şi distincţiile cu care Partidul Muncitoresc Romîn şi guvernul ţării au răsplătit activitatea acad. prof. dr. Raluca Ripan: în 1954 i s-a decernat Premiul de Stat cl. I, în 1960 a primit Medalia « 40 de ani de la înfiinţarea P.C.R. », şirul ordinelor a fost încununat cu Steaua Republicii Populare Romîne cl. I, iar recent i s-a decernat titlul de « om de ştiinţă emerit ».

După eliberarea patriei noastre de sub jugul fascist, acad. prof. dr. Raluca Ripan şi-a intensificat şi munca pe tărîm social, intrînd în rîndurile P.C.R. şi apoi în rîndurile Partidului Muncitoresc Romîn. Activitatea sa politică s-a remarcat prin numeroase sarcini de mare răspundere pe care le-a îndeplinit în decursul timpului, precum şi prin demnităţile cu care a fost şi este distinsă: deputată în Sfatul Popular orăşenesc Cluj, din 1957 pînă în prezent, Preşedinte al Consiliului de Artă şi Cultură — Regiunea Cluj —, din 1964, deputat în Marea Adunare Naţională, din 1961 pînă în prezent, membră în Prezidiul Marii Adunări Naţionale, în legislatură, 1957—1961. În 1959, acad. prof. dr. Raluca Ripan a fost distinsă cu « Diploma de Onoare » a Consiliului Mondial al Păcii.

Prezentînd cîteva dintre trăsăturile mai de seamă ale activităţii acad. prof. dr. Raluca Ripan şi cunoscînd preţuirea, puterea de muncă şi ataşamentul profund pentru cauza poporului, sîntem convinşi că D-sa va continua încă mulţi ani să creeze şi să participe activ la marea operă de construcţie ce se desfăşoară în patria noastră.

COMITETUL DE REDACŢIE AL REVISTEI DE CHIMIE



POLIMEX

SOCIETATE POLONEZĂ
DE EXPORT ŞI IMPORT
DE MAŞINI SRL

Varşovia **Czakiego 7/9**
telefon 26 94 91 telex 81271, 81274

oferă

Instalaţii pentru fabricarea alcoolurilor sintetice

METANOL — din gaz de apă sau din metan;
dispozitivele pentru prepararea amestecului gazos sînt livrate pentru ambele cazuri.

BUTANOL şi OCTANOL — din aldehidă acetică. Cele două produse pot fi fabricate în două instalaţii diferite sau în una singură, după care urmează dispozitive speciale pentru etapa finală de sinteză.

Instalaţie pentru fabricarea butanolului prin procedeul de fermentaţie

Ca materie primă se foloseşte melasa de sfeclă.
Făina de orz sau de porumb poate folosi ca materie auxiliară.
Butanolul obţinut prin procedeul de fermentaţie este de calitate mult superioară butanolului de sinteză.

POLIMEX

Pentru informaţii adresaţi-vă

Ambasadei Republicii Populare Polone
Consilier comercial
Bd. Aviatorilor 24
Bucureşti

A. Cornea şi T. Segărceanu

EXTRACŢIA LICHID-LICHID A INDIULUI ŞI A UNOR METALE ÎNSOŢITOARE FOLOSIND CA SOLVENT ACIDUL DI-(2-ETILHEXIL)FOSFORIC

În ultimul timp în procesul de extracţie lichid-lichid, s-au cercetat şi folosit pe scară tot mai largă agenţi lichizi cu caracter de schimbători de ioni.

Interesul manifestat faţă de schimbătorii lichizi de ioni rezidă în întruchiparea într-o singură substanţă a caracteristicilor unui agent de extracţie şi ale unui agent schimbător de ioni. Ei oferă posibilitatea de a obţine sau de a separa anumite tipuri de ioni din soluţii cu concentraţii mari pe baza folosirii în limite largi a concentraţiei agentului, a raportului dintre faze şi a structurii lor moleculare. Astfel, s-au folosit în practică schimbători anionici de tipul aminelor pentru extracţia acizilor anorganici sau a unor metale (Fe, U) şi schimbători cationici de tipul acizilor graşi, naftenici şi organofosforici, pentru extracţia metalelor. Pentru separarea metalelor atît chimic (analitic) cît şi tehnologic s-au utilizat cu succes esterii alchili ai acidului ortofosforic şi s-au publicat multe lucrări cu acest subiect [5—25]. Dezvoltarea procedeului de extracţie cu alchilfosfaţi, numit şi « Dapex Process » a fost determinată de următoarele calităţi ale agenţilor [2, 3, 25]: o mare varietate de compuşi; solubilitate redusă în apă; stabilitate în condiţiile de lucru; eficacitate şi selectivitate mare în operaţiile cu diverşi acizi. Aceşti agenţi au şi dezavantajul că sînt mai scumpi decît acizii carboxilici, însă acest fapt este compensat de valoarea ridicată a metalelor rare sau radioactive recuperate din soluţii.

Prima menţiune asupra proprietăţilor de extracţie ale alchilfosfaţilor acizi se referă la anul 1949, cînd s-a observat [2, 3, 4] că produşii de hidroliză ai TBP (tributilfosfatul) extrag mult mai bine uraniul decît esterul neutru. Dintre alchilfosfaţii sintetizaţi ulterior cu catenă lungă se pare că rezultatele cele mai bune le prezintă radicalul 2-etilhexil. O largă aplicabilitate a găsit-o fosfatul acid de di-(2-etilhexil), prescurtat HDEHP sau HX, în care: $X = (C_8H_{17}O)_2PO_2$. Monoalchilfosfaţii au o solubilitate mai mare în soluţii apoase, şi din această cauză nu este economic să fie folosiţi în extracţie.

La început interesul deosebit a fost de a folosi aceşti agenţi de extracţie la recuperarea uraniului din materialele reziduale sau din cele brute şi de aceea cercetările au fost îndreptate spre prelucrarea soluţiilor apoase cu conţinuturi de U, Th, TR, Fe, V etc. S-a încercat să se descrie şi coreleze efectele unor variabile care dirijează procesul de extracţie lichid-lichid, pe cît a fost posibil în funcţie de echilibrul reacţiilor de extracţie.

Date mai complete privind proprietăţile de extracţie ale acizilor alchilfosforici au fost publicate după cea de-a doua conferinţă de la Geneva (1958) pentru folosirea energiei atomice în scopuri paşnice [1, 25].

S-a abordat lămurirea mecanismului proceselor de extracţie a speciilor metalice de către acizii di- şi monoalchilfosforici, interpretîndu-se variaţia extracţiei în funcţie de natura diluantului, de structura agentului (esterului), de natura şi sarcina ionilor [8, 19, 21, 22, 23, 25, 26, 28], influenţa concentraţiei acidului fazei apoase [41] şi a agentului în toluen [42] asupra diverselor elemente. S-au efectuat unele studii fizico-chimice şi spectrele în infraroşu ale complecşilor metalici [19, 21, 22].

S-a studiat extracţia uraniului din soluţii de H_3PO_4 cu acizi alchilpirofosforici [2, 3, 10] în funcţie de timpul de contact şi de diverse concentraţii. În continuare s-au efectuat studii comparative ale extracţiei U (VI) cu esteri neutri şi acizi [7, 25] din mediu de $HClO_4$ [28] sau H_2SO_4 [20] cu HDEHP sau studii asupra aspectelor sinergistice în extracţia U (VI) [25, 26, 39].

Extracţia cu diverşi diesteri s-au studiat pentru Th (IV) [38] cu monoesteri pentru neptuniu [37], cu diesteri pentru lantanide [18, 30], pentru ceriu şi ytriu din produsele de fisiune [28, 31].

Folosind HDEHP, s-a studiat extracţia Fe (III) din mediu de $HClO_4$ [32], a Be (II) [27] şi separarea ^{90}Sr de Ca [20, 33], a Ca, ^{90}Sr şi Ba [34] şi a Zn, In, Sn [11, 12, 13].

În continuarea cercetărilor de extracţie şi separare a indiului de elementele însoţitoare, s-au efectuat unele lucrări cu scopul de a preciza şi determina comportarea acestor elemente în procesul de extracţie şi reextracţie. De asemenea, s-a urmărit influenţa diverşilor parametri asupra distribuţiei elementelor şi s-a încercat să se interpreteze mecanismul de extracţie folosind fosfatul acid de di-(2-etilhexil) ca agent de extracţie în petrol lampant.

Lucrări experimentale

a. Materiale

Agentul de extracţie, fosfatul acid de di-(2-etilhexil) prescurtat HDEHP sau HX, s-a preparat conform datelor din literatura de specialitate [2, 4, 10, 14] prin esterificarea alcoolului cu pentaoxid de fosfor în mediu de toluen. Separarea şi purificarea diesterului s-au făcut după metoda [18, 19, 28], iar identificarea produselor s-a făcut printr-o titrare potenţiometrică şi prin analiza pentru determinarea fosforului [4].

Substanţele folosite au avut următoarele caracteristici P_2O_5 p.a.; alcool 2-etilhexilic cu p.f. = 184°C, $d^{20} = 0{,}833$, $n_D^{30} = 1{,}430$; toluen, p.f. = 108—112°C, $n_D^{20} = 1{,}494-1{,}497$; H_2SO_5, HCl şi H_3PO_4 p.a.

Pentru îmbunătăţirea proprietăţilor de curgere s-a folosit un diluant, petrol lampant fracţiunea 155—255°C, care s-a purificat pînă la obţinerea unui produs fără miros şi fără culoare [35, 36]. Concentraţia fazei organice a fost 0,3 M HDEHP în petrol. Faza apoasă s-a preparat prin dizolvarea sărurilor metalice p.a. în apă deionizată sau în soluţii acide.

b. Modul de lucru

Faza organică preechilibrată cu soluţia apoasă în lipsa ionului metalic s-a contactat cu faza apoasă în pîlnii de separare. Agitarea a decurs 15 min la temperatura de 20±3°C. Raportul volumetric al fazelor $O:A = 1$, volumul unei probe fiind de 20 ml. După separarea fazelor s-a efectuat controlul extracţiei folosind diverse metode de analiză, în funcţie de concentraţia probei: Fe, manganometric; Al, As, Ge, colorimetric; In, Zn, Pb, polarografic; Zn, In, complexometric; ^{114}In radiometric pentru unele verificări.

S-a cercetat variaţia extracţiei în funcţie de aciditatea fazei apoase, de natura anionului fazei apoase şi de concentraţia metalului. Acizii folosiţi au fost H_2SO_4, HCl şi H_3PO_4.

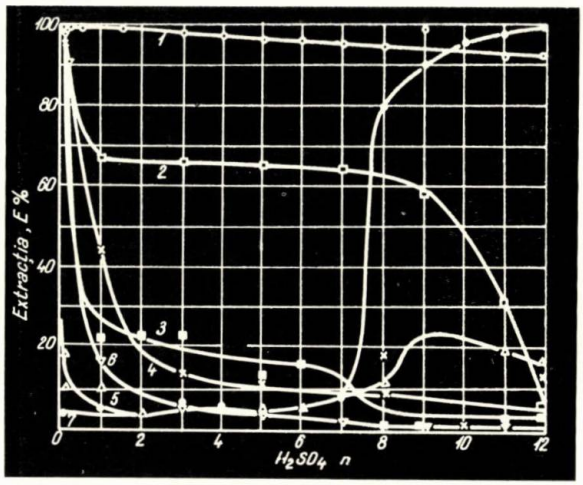


Fig. 1. Dependența extracției metalelor de concentrația H_2SO_4 din faza apoasă:
1 — In; *2* — Fe (III); *3* — Fe (II); *4* — Al; *5* — As (III); *6* — Zn; *7* — Ge. Concentrațiile: In = $4{,}25.10^{-3}M$; Fe (III) = $11{,}06.10^{-3}M$; Fe (II) = $10{,}96.10^{-3}M$; Al = $2{,}82 \cdot 10^{-2}M$; As (III) = $6{,}94.10^{-3}M$; Zn = $7{,}65.10^{-3}M$; Ge = $6{,}8.10^{-3}M$. Raport $A : O = 1 : 1$.

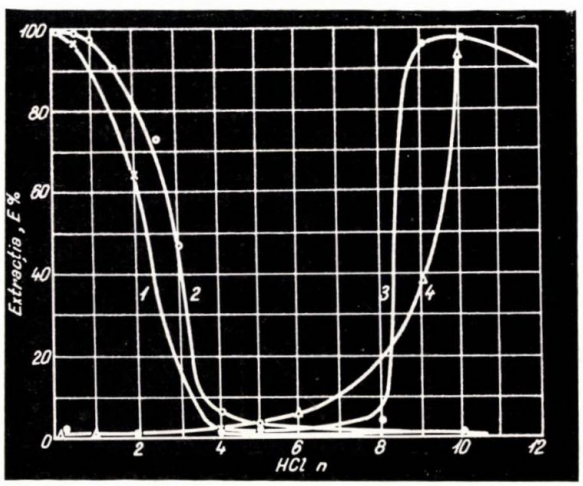


Fig. 2. Dependența extracției unor metale de concentrația HCl din faza apoasă:
1 — Fe (III); *2* — In; *3* — Ge; *4* — As (III). Concentrațiile: Fe (III) = $10{,}74.10^{-3}M$; In = $4{,}32.10^{-3}M$; As (III) = $6{,}75.10^{-3}M$; Ge = $6{,}85.10^{-3}M$. Raport $A : O = 1 : 1$.

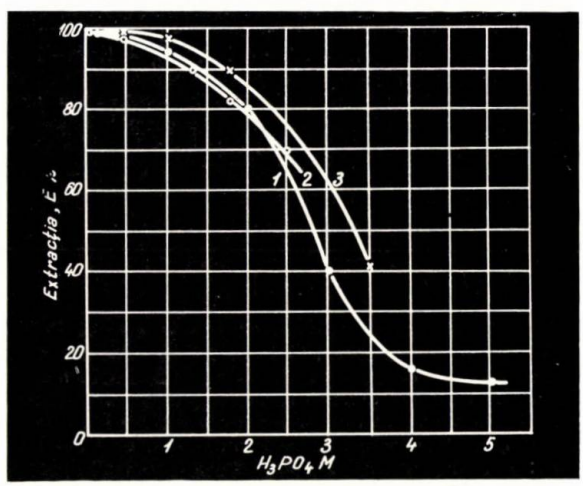


Fig. 3. Dependența extracției unor metale de molaritatea acidului fosforic din faza apoasă. Concentrațiile:
1 — In = $4{,}25.10^{-3}M$; *2* — In = $1{,}26.10^{-2}M$, după [11]; *3* — Sn (II) = $1{,}06.10^{-2}M$, după [11]. Raport $A : O = 1 : 1$. [Solvent] = 20% în petrol.

Prezentarea rezultatelor experimentale

Rezultatele încercărilor experimentale se dau sub formă de diagrame în figurile 1—5, care reprezintă variația randamentului de extracție în funcție de un parametru variabil.

Mărimile extracției s-au determinat pe baza rezultatelor analizelor fizico-chimice ale fazelor înainte și după extracție, fiind calculate cu ajutorul relațiilor următoare:

$$\text{Coeficientul de distribuție } K_d = \frac{[M]_{org.}}{[M]_{apos}} \qquad (1)$$

$$\text{Extracția procentuală } E\% = \frac{100\ K_d}{K_d + 1} \qquad (2)$$

a. Influența concentrației acidului mineral

S-au folosit soluții apoase la care s-a variat concentrația acidului de la limita de hidroliză a metalului pînă la 12 *n*. Randamentele de extracție ale diverșilor cationi se dau în figurile 1, 2 și 3.

Comparînd diversele curbe obținute se pot face următoarele observații:

Randamentele de extracție ale metalelor sînt mari la aciditâți mici ale fazei apoase și scad pe măsură ce crește aciditatea acidului mineral.

Extracția In din mediu de H_2SO_4, iar după L e v i n [11] și din mediu de HF și Hy scade foarte puțin cu creșterea aciditâții, proprietate care nu se întîlnește la alte metale studiate și nici la folosirea altor acizi minerali în soluții apoase.

La aciditâți mici ale fazei apoase, fierul trivalent, spre deosebire de fierul bivalent, se extrage din mediu de H_2SO_4 la o valoare apropiată de aceea a In, însă, pe măsură ce crește aciditatea, extracția Fe (III) scade mult mai accentuat (mai ales la peste 10 *n* H_2SO_4) în raport cu extracția In.

Extracția unor metale, precum Ge și As, nu scade la creșterea aciditâții fazei apoase, ci se menține la aceeași valoare sau chiar crește cu aciditatea.

b. Influența naturii acidului mineral din faza apoasă

Influența anionului fazei apoase reiese din compararea rezultatelor extracției indiului din mediu de H_2SO_4, HCl și H_3PO_4. Rezultatele prezentate în diagramele din figurile 1—4, precum și datele din literatura de specialitate [11] indică următoarele:

— Acizii H_2SO_4 și HF favorizează puternic extracția In și defavorizează extracția Fe, Sn (II) [Sn (IV) numai în HF], Al și mai ales a Zn. Acidul sulfuric constituie un mediu prielnic pentru extracția și separarea indiului de celelalte metale.

— Acizii HCl, H_3PO_4 și HBr dezavantajează extracția majorității cationilor la creșterea concentrației lor în soluția apoasă, cu excepția Sn (IV), Ge și As, și de aceea acești acizi pot constitui agenți eficace pentru reextracția cationilor din faza organică.

c. Influența concentrației metalelor din soluțiile apoase

În general randamentele de extracție a metalelor scad cînd crește concentrația metalelor din soluție. În figura 5 sînt redate curbele extracției indiului din mediu de H_2SO_4 și se observă o scădere ușoară și liniară a randamentului cînd crește concentrația metalului. Extracția In din mediu de HCl este redată după literatura de specialitate [11] și prezintă o scădere bruscă la valori foarte mici.

Discuția rezultatelor

Esterii acizi ai acidului ortofosforic, mono- și di-(2-etilhexil) fosfatul, folosiți ca solvenți, sînt agenți reactivi de extracție de tipul schimbătorilor lichizi de cationi. Mecanismul extracției este un simplu schimb ionic care are loc la suprafața de separare a fazelor și care este lipsit în general de multe complicații — liber de apă, acid sau anioni —, iar produșii de reacție sînt neasociați.

S-a demonstrat practic că randamentul de extracție E, sau mai precis constanta de distribuție, K_d, iar ionilor M^{+m}, depinde de $[H^+]^{-m}$ și de $[(RO)_2PO(OH)]^m$, iar la saturare raportul molar din complexul care se extrage corespunde la

formula MX_m, în care $X = (RO)_2PO_2^-$ sau $HROPO_2^-$. De aceea, reacţia ar fi următoarea:

$$M_{aq}^{+m} + m\,HX_{org} \rightleftharpoons MX_{m,org} + mH^+\,aq, \qquad (3)$$

S-a admis, deci, că extracţia decurge pe baza mecanismului formării complecşilor chelaţi. Conform teoriei electronice a lui L e w i s complexul coordinativ se formează prin reacţia de înlocuire a hidrogenului disponibil de la solvent cu un cation metalic; procesul are caracterul unei reacţii acid-bază, în care cationul ţine locul unui acid polibazic (acceptor de electroni), iar esterul al unei baze mono- sau polifuncţionale (cedează o pereche de electroni neparticipanţi). Numărul funcţiilor bazice necesar reacţiei este determinat de numărul de coordinaţie al metalului.

Ionul M^{+m} este foarte mic ca dimensiune în comparaţie cu polimerul $(HX)_n$, în care este înglobat şi reţinut prin legături coordinative, forţe asemănătoare cu cele din răşinile schimbătoare de ioni [8, 18, 23]. Complexul format se dizolvă în faza organică, adică în excesul de agent de extracţie sau în diluantul organic inert.

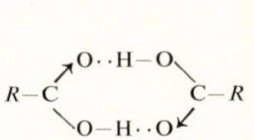
Existenţa unei reacţii de schimb cationic între faza apoasă şi cea organică pentru formarea unui complex extractibil mai este dovedită şi de datele din literatura de specialitate [29], privind variaţia aciditătii fazei organice. Figura 6 arată că în lipsa cationului extractibil — UO_2 — (linia punctată) aciditatea rămîne aproximativ constantă, însă în prezenţa ionului uranil — linia continuă — aciditatea creşte cu concentraţia H_2SO_4, ceea ce înseamnă că extracţia scade, sau că înlocuirea hidrogenului disponibil din solvent se reduce pe măsura creşterii acidităţii fazei apoase. Deci, transferul cationilor din faza apoasă în cea organică este întovărăşit şi de transferul ionilor de hidrogen, şi de aceea *p*H-ul joacă un mare rol.

S-a găsit că valoarea lui K_d variază la diverşi diluanţi şi că diluanţii nepolari dau valorile cele mai mari ale lui K_d. Dacă diluanţii — solvenţi inerţi — nu iau parte în procesul de extracţie, atunci scăderea distribuţiei se explică prin interacţiunile solvent-diluant.

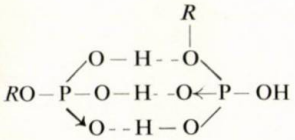
Din studiile efectuate asupra spectrului în infraroşu ale solventţilor şi ale complecşilor metalici s-a dedus că esterul acid dimerizează în faza organică şi că gradul de dimerizare este determinat de concentraţia solventului, de natura diluantului sau de constanta dielectrică a acestuia [25, 26]. În solventi nepolari apare o dimerizare numai de la concentraţia de 0,05 *M*, HDEHP [32], iar la saturare apar polimeri. Influenţa naturii diluantului asupra distribuţiei K_d şi asupra dimerizării K_2 este ilustrată de datele din literatura de specialitate [26, 27] prin diagramele din figura 7 pentru elementele beriliu şi uraniu. Se observă că distribuţia K_d şi constanta de dimerizare K_2 cresc o dată cu scăderea constantei dielectrice a diluantului, şi rezultatele cele mai bune se întîlnesc la folosirea petrolului ca diluant.

Diluanţii mai polari micşorează coeficientul de distribuţie K_d al metalelor în solvent datorită interacţiunilor care au loc între diluantul polar şi monomerul de solvent, de asemenea, polar, determinînd în acelaşi timp scăderea constantei de dimerizare.

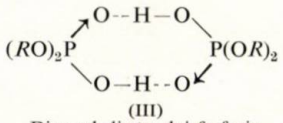
Dimerizarea solventului are loc pe baza legăturilor de hidrogen, iar dimerul va avea următoarea structură, asemănătoare acizilor monocarboxilici:



(I)
Homologii acidului acetic



(II)
Dimerul monoesterului fosforic



(III)
Dimerul diesterului fosforic

Dacă aceşti dimeri se găsesc şi în complexul metalic, aceasta înseamnă că dimerul are numai un hidrogen disponibil, iar

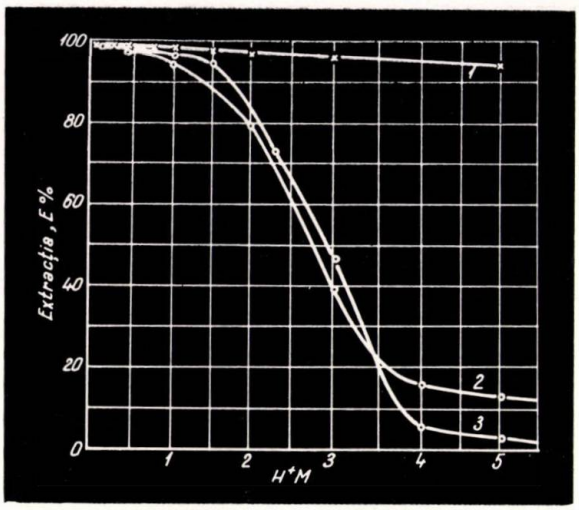


Fig. 4. Dependenţa extracţiei indiului de natura acidului fazei apoase:
1 — H_2SO_4, In = $4{,}52.10^{-3}M$; *2* — H_3PO_4, In = $4{,}21.10^{-3}M$; *3* — HCl, In = $4{,}32.10^{-3}M$. Raport $A : O = 1 : 1$. [Solvent] = = 20% în petrol.

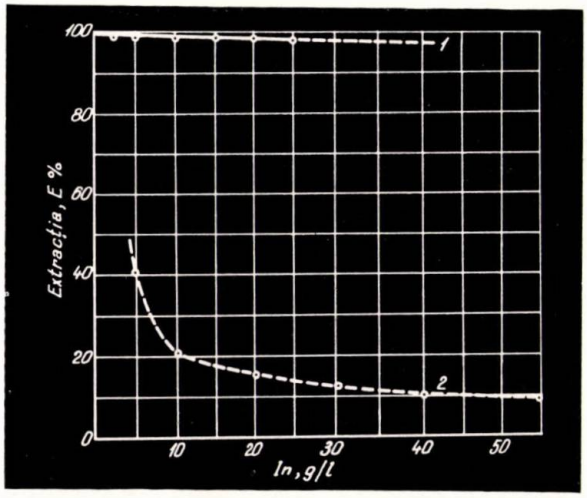


Fig. 5. Dependenţa extracţiei indiului de concentraţia sa din soluţie apoasă. Condiţii de lucru: Datele noastre *1* — H_2SO_4 1*M*; raport $A : O = 1 : 1$; *2* — după [11] HCl 2,1*M*; raport $A : O = 2 : 1$.

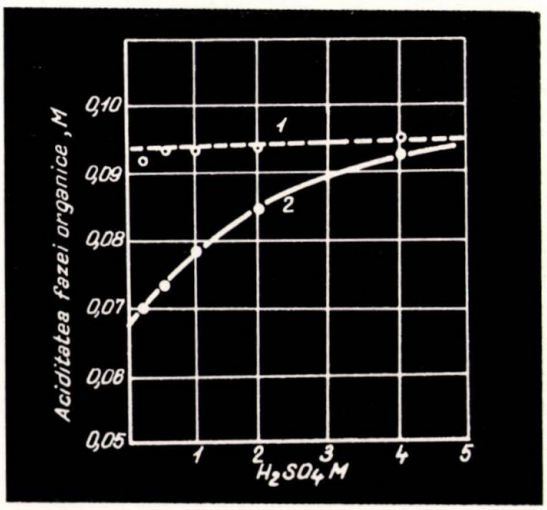


Fig. 6. Variaţia acidităţii fazei organice, funcţie de aciditatea fazei apoase:
1 — H_2SO_4; *2* — $H_2SO_4 + (UO_2)SO_4$ [Solvent] 0,1*M* în petrol.

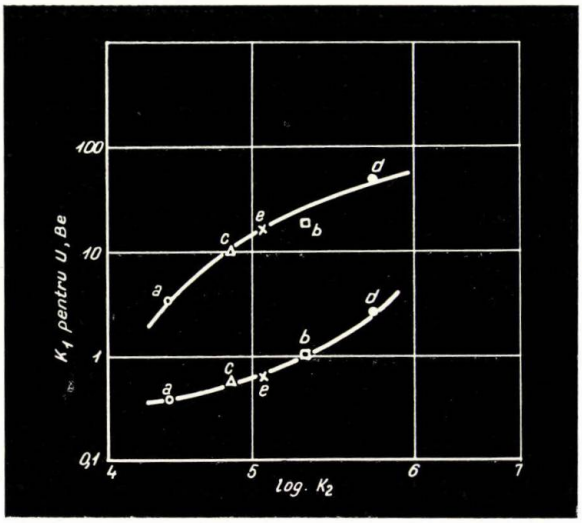


Fig. 7. Variaţia distribuţiei beriliului *1* şi uraniului *2* cu natura diluantului: faza apoasă — HNO_3 2*M*; faza organică — di-*n*-butilfosfat 0,5*M* în diluanţi; *a* — $CHCl_3$; constanta dielectrică 4,81; *b* — CCl_4; constanta dielectrică 2,24; *c* — C_6H_6; constanta dielectrică 2,30; *d* — petrol; constanta dielectrică 2,0; *e* — $C_6H_5CH_3$; constanta dielectrică 2,33.

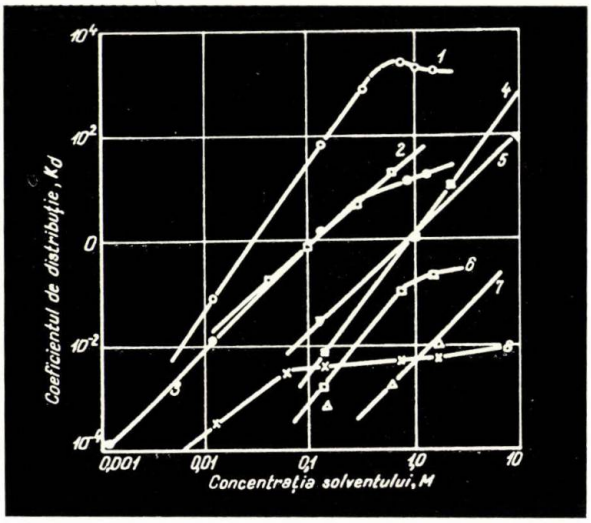
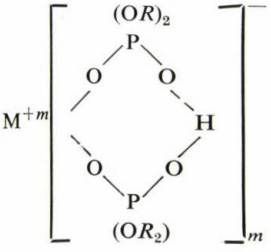


Fig. 8. Dependenţa distribuţiei metalelor de concentraţia solventului HDEHP în petrol. Faza apoasă — HCl. *1* — In, HCl, 0,05*n*; *2* — Be, HCl 0,25*n*; *3* — Fe, HCl 0,5*n*; *4* — In, HCl 0,5*n*; *5* — Zn, HCl 0,1*n*; *6* — Ge, HCl 0,5*n*; *7* — Cd, HCl 0,05*n*; *8* — As, HCl 0,05*n*; [27, 42].

mecanismul reacţiei de extracţie la concentraţii nu prea mari este următorul:

$$M^{+m}_{apos} + m(HX)_{org.} \rightleftharpoons M(HX_2)_{m,\,org.} + mH^+_{apos} \qquad (4)$$

propunîndu-se următoarea formulă a unui chelat simplu, $M(HX_2)_m$, cu numărul de coordinaţie $2m$:



Complexul extractibil cuprinde un inel de opt membri cu o punte de hidrogen [21].

Reacţia este supusă legii acţiunii masei, a cărei constantă de echilibru este următoarea:

$$K_{ech.} = \frac{[M(HX_2)_m] \cdot [H^+]^m}{[M^{+m}] \cdot [(HX)_2]^m} \qquad (5)$$

Expresia legii masei s-a dat în funcţie de concentraţii, şi nu sub forma activităţilor, deoarece s-a lucrat cu soluţii nu prea concentrate şi s-a admis o simplificare operaţională. Coeficientul de distribuţie este dat de relaţia (1).

Combinînd egalităţile (1) şi (5) se va obţine următoarea relaţie a distribuţiei:

$$K_d = K_{ech.} \frac{[(HX)_2]^m}{[H^+]^m} = K_{ech.} \frac{\left[\frac{HX}{2}\right]^m}{[H^+]^m} \qquad (6)$$

în care $[(HX)_2]$ este concentraţia dimerului necomplexat după atingerea echilibrului, iar $[H^+]$ este aciditatea fazei apoase.

Din consideraţiile arătate rezultă că distribuţia este supusă legii acţiunii masei şi deci este funcţie de constanta de echilibru a reacţiei şi variază direct proporţional cu concentraţia solventului din faza organică şi invers proporţional cu concentraţia acidului din faza apoasă, ambele concentraţii fiind la o putere egală sau mai mică ca sarcina cationului. Cele două puteri pot fi diferite sau mai mici ca *m* în cazul cînd cationul este puternic hidratat sau cînd hidrolizează uşor (Th, Pa, Fe, V). Extracţia decurge conform ecuaţiei (4) cînd se lucrează cu concentraţii mai mici. La folosirea unor concentraţii de metale mai mari [27], în afara complexului extractibil se mai pot forma şi alţi complecşi asociaţi, cum ar fi cei propuşi în cazul beriliului; $HX_2MX_2M...HX_2MX_2$.

În afara influenţei concentraţiilor acidului, a solventului şi a metalelor asupra distribuţiei metalului mai influenţează şi concentraţia anionilor prezenţi şi rezistenţa complecşilor anionici supuşi extracţiei sau a acelora care se formează în timpul extracţiei.

Cu ajutorul rezultatelor lucrărilor noastre de laborator, completate cu datele din literatura de specialitate, vom încerca să urmărim influenţa acestor factori asupra extracţiei indiului şi a altor metale.

Dacă se logaritmează ecuaţia coeficientului de distribuţie, în condiţiile cînd solventul este dimerizat, şi cînd metalele extrase au sarcina ionică *m*, se obţine următoarea relaţie:

$$\log K_d = \log K_{ech.} + m \log. \left[\frac{(HX)}{2}\right] org - m \log. [H^+]_{aq}, \quad (7)$$

în care: $\left[\frac{HX}{2}\right]$ este concentraţia dimerului necomplexat după atingerea echilibrului, iar $[H^+]$ este aciditatea fazei apoase.

Din datele experimentale şi folosind relaţia (7) se poate determina influenţa concentraţiei acidului şi a solventului printr-o reprezentare grafică în coordonate logaritmice a distribuţiei în funcţie de un parametru variabil. Panta curbelor obţinute indică valoarea exponentului *m* şi deci modul în care extracţia decurge sau se abate de la relaţia (4) propusă.

a) În figura 8 sînt redate după datele din literatura de specialitate [27, 42] curbele log K_d faţă de log [*HX*], obţinîndu-se curbe de diverse pante pozitive. Se observă că în general extracţia metalelor din mediu de HCl creşte cu concentraţia solventului, iar panta curbelor corespunde în general cu valoarea sarcinii cationilor, mai ales pentru metalele grupelor I, II şi III. Indiul are panta 2,9, însă se poate aprecia 3. Panta curbei pentru Fe (III) este 2 după [25, 36], iar alte indicaţii dau valoarea 3 [32]. Beriliul are panta 1,9.

Creşterea distribuţiei este proporţională deci cu $[(HX)_2]^m$, însă nu nelimitat, deoarece s-a observat că de la valoarea 1 *M* în sus creşterea nu mai este liniară. Aceasta înseamnă că faza organică se saturează cu complexul extractibil al metalului, şi o creştere a concentraţiei solventului duce la creşterea viscozităţii fazei organice şi deci la scăderea eficacităţii acestuia.

Se observă la unele elemente, cum sînt Ge, As (Hg, Zr, Hf, Nb), că extracţia rămîne aproape constantă cu creşterea concentraţiei solventului, ceea ce înseamnă că *m* este aproape zero. K_d are valori apreciabile, deoarece aceste elemente se extrag bine în diluantul inert, iar esterul fosforic de multe ori are rol de promotor al extracţiei.

b) Influenţa aciditătii fazei apoase asupra extracţiei este redată după datele noastre experimentale în diagramele din figurile 9 şi 10. Studiul influenţei concentraţiilor de HCl din faza apoasă asupra variaţiei distribuţiei este completat cu diagramele din figurile 11—12 redate după publicaţiile din literatura de specialitate [27, 41]. Analizînd aceste diagrame se observă o comportare deosebită a metalelor în aceste condiţii de extracţie. Elemente, cum sînt In, Zn, Fe, Al, Ga, Tl(I), Cd, Cu, Pb, Co, adică în general metalele grupelor I, II, III, în afară de aur, sînt influenţate în extracţie de concentraţia ionilor de hidrogen, iar panta curbelor corespunde cu sarcina ionului respectiv sau cel mult diferă cu o unitate în minus în limita erorilor admise.

Măsurînd pantele din diagramă se obţin următoarele valori negative:

— Indiul are $^{m}H_2SO_4 = 2{,}4-2{,}5$ şi $^{m}HCl = 3$ (fig. 9 şi 10).

— Fierul trivalent are $^{m}H_2SO_4 = 2{,}5$ şi $^{m}HCl = 3$; după literatura de specialitate [32] $^{m}HClO_4 = 3$.

— Aluminiul are $^{m}H_2SO_4 = 2{,}2$ şi după literatura de specialitate $^{m}HCl = 1{,}7$.

— Metalele Zn, Pb, Cd, Cu, Co, Fe (II), Be, Sn (II) au pantele $m = 2$ atît în mediu de H_2SO_4 (fig. 9) cît şi în mediu de HCl (fig. 12).

— Metalele din grupa In (fig. 11) la extracţia din HCl au m egal cu sarcina ionului, cu excepţia Tl (III) şi Al (III), unde panta este mai mică.

Din analiza curbelor rezultă că procesul de extracţie decurge conform relaţiei (4), prezentînd unele abateri pentru Tl (III), Al, Fe (III) şi In. Devierea manifestată de ionul Tl (III) şi Au (III) se poate atribui tendinţei mai mari pentru formarea unor clorocomplecşi stabili, $(MeCl_4)^-$.

Rezultatele diferite găsite la extracţia Fe (III) şi Al sînt determinate de faptul că echilibrul de extracţie nu a fost atins nici o dată în lucrările obişnuite. Ambele metale necesită un timp de contact între faze mai îndelungat, de ore, pentru atingerea echilibrului [2, 11, 25, 30]. Viteza de reacţie este mică, probabil din motive spaţiale sau din cauza tendinţei spre hidratare.

Din lucrările experimentale s-a observat că extracţia indiului este influenţată cel mai puţin de variaţia concentraţiei acidului şi deci era de aşteptat să se obţină o pantă mai mică. Această comportare, precum şi valoarea mare a extracţiei sînt determinate de solvatarea puternică a In^{3+}.

c) Diagramele trasate pentru extracţia unor metale în funcţie de aciditate nu prezintă aceeaşi pantă pentru întreg domeniul de aciditate. Astfel, la concentraţii mai mici de 12 n H_2SO_4 pentru In pantele sînt mult mai mici decît sarcina ionului, ceea ce înseamnă că în acest domeniu extracţia nu urmează exact forma ecuaţiei (4), ci deviază puţin prin formarea unui complex polimeric. Deci, chiar dacă cationul are sau nu numărul de coordinare (n.c.) egal cu 2 m, valoarea pantei poate fi cuprinsă între m şi 0,5 m [28, 34] fie din cauza unor procese de hidratare sau solvatare, fie din considerente spaţiale.

Presupunînd că distribuţia In depinde de puterea a treia a concentraţiei solventului $\left[\frac{HX}{2}\right]^3$, iar după datele noastre experimentale distribuţia K_d depinde de $[H^+]^{-m}$, unde $m < 3$, s-ar putea formula următoarea ecuaţie de extracţie:

$$2\,In^{3+} + 6\,(HX)_2 \rightleftharpoons In_2(HX)_{2n}(HX_2)_{6-n} + {}^{(6-n)}H^+ \quad (8)$$

în care: $0 \leqslant n \leqslant 5$. Aceasta se bazează pe presupunerea că grupele de hidratare ale apei sînt înlocuite la formarea complexului extractibil de grupe de solvent dimer, însă acest proces de solvatare nu implică şi un schimb ionic echivalent, şi din această cauză dependenţa lui K_d de aciditate este mai mică. Cînd extracţia decurge în mediu de H_2SO_4, $m = 2{,}4-2{,}5$, în domeniul 0,1—12 n, iar reacţia presupusă ar fi următoarea ($n = 1$):

$$2\,In^{3+} + 6\,(HX)_2 \rightleftharpoons In_2(HX)_2(HX_2)_5 + 5H^+ \quad (9)$$

În felul acesta ne explicăm capacitatea mai mare de extracţie a indiului în raport cu celelalte metale în funcţie de concentraţia H_2SO_4. De asemenea, viteza de extracţie este mare (timp de contact 1 min), deoarece rezistenţa la transferul cationilor nu este amplificată de desăvîrşirea reacţiilor chimice. Structura complexului extractibil urmează a se determina din studiul spectrului în infraroşu.

Complexul pe care îl formează indiul cu agentul de extracţie este mult mai stabil decît complecşii anionici pe care este posibil să-i formeze în mediu de H_2SO_4, HF sau HJ şi de aceea din aceste medii se poate efectua extracţia indiului cu succes.

Extracţia redusă a In, Fe, Ga, Al, Sn (II) din medii de HCl, H_3PO_4 sau HBr se explică prin formarea unor complecşi neextractibili cu acizii menţionaţi. Astfel, în mediu de HCl se formează clorocomplecşii $HInCl_4$, $HFeCl_4$, $HGaCl_4$, $HTlCl_4$

Fig. 9. Variaţia distribuţiei funcţie de concentraţia H_2SO_4 din faza apoasă:
1 — In; *2* — Fe (III); *3* — Zn; *4* — Fe (II); *5* — Al. Faza organică: 20% HDEHP în petrol. Concentraţiile în faza apoasă: In = $= 5{,}89.10^{-3}M$; Fe (III) = $11{,}06.10^{-3}M$; Zn = $7{,}65.10^{-3}M$; Fe(II) = $10{,}96.10^{-3}M$; Al = $2{,}82.10^{-2}M$. Raport $A:O = 1:1$.

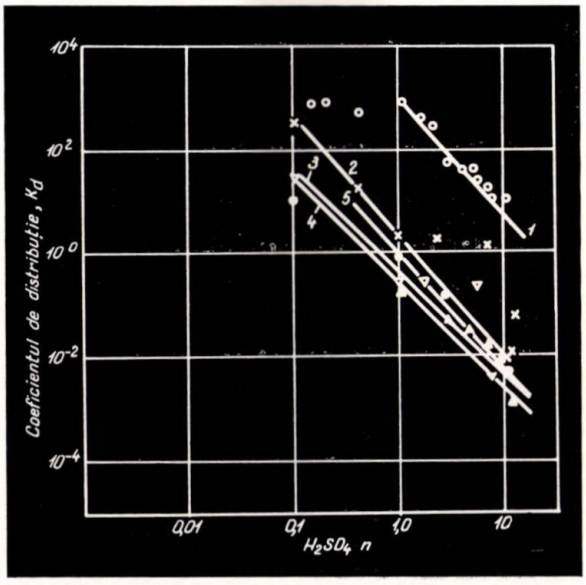
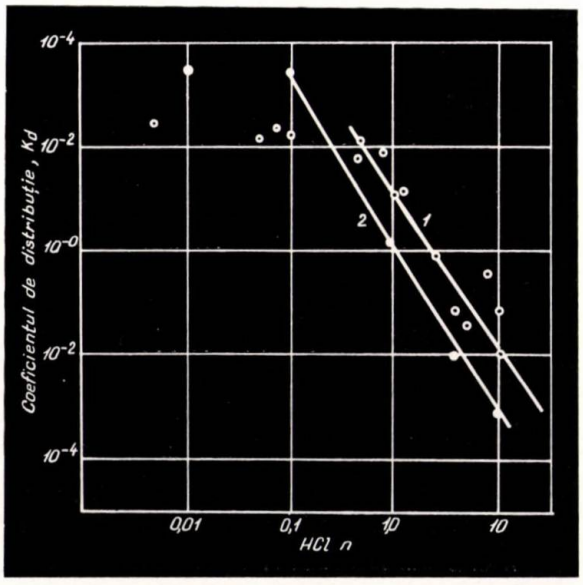


Fig. 10. Variaţia distribuţiei în funcţie de concentraţia HCl în fază apoasă:
1 — In; *2* — Fe (III). Concentraţiile: fază organică — 20% HDEHP în petrol; fază apoasă — In = $4{,}32.10^{-3}M$; Fe (III) = $10{,}74.10^{-3}M$. Raport $A:O = 1:1$.



care sînt mai stabili decît complexul metalului cu agentul de extracție.

Comparînd constantele de instabilitate ale complecșilor indiului [40] se constată că în mediu de H_2SO_4 acestea au valori mai mici decît în HCl ($K_i \cdot InSO_4^+ = 1{,}66 \times 10^{-2}$, respectiv $K_i \cdot InCl_2^+ = 3{,}8 \times 10^{-3}$). Aceste valori confirmă posibilitatea extracției In din mediu de H_2SO_4 și extracția slabă din mediu de HCl.

Acidul fosforic sau fosfatul manifestă o acțiune de inhibare a extracției metalelor cu toți agenții de extracție organofosforici. În soluții apoase, H_3PO_4 poate forma complecși stabili neextractibili de tipurile: $M(H_3PO_4)^{+m}$, $M(H_2PO_4)_n^{m-n}$, $M(H_2PO_4)$, $(H_3PO_4)^+$ [10]. Efectul negativ al H_3PO_4 se manifestă cel mai puțin în cazul folosirii alchilpirofosfaților ca agenți de extracție.

d) Analizînd diagramele distribuției unor metale studiate, cum sînt Ge și As, sau cele redate după datele din literatura de specialitate, Au, Sb, Sn (IV), Tl(III), se observă că la extracția acestora în funcție de aciditatea fazei apoase pantele curbelor nu mai corespund sarcinii metalului (fig. 11, 13, 15). Curbele

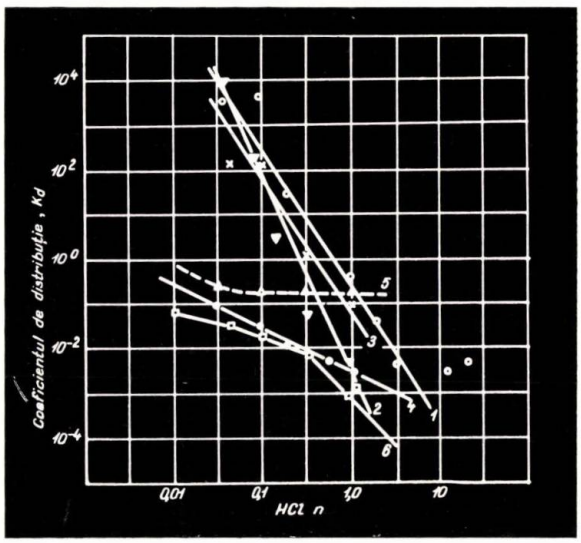


Fig. 11. Variația distribuției cationilor în funcție de concentrația HCl din faza apoasă. Faza organică — 50% HDEHP în toluen. Raport $A:O = 1:1$.
1 — In; *2* — Bi; *3* — Ga; *4* — Tl (I); *5* — Tl (III); *6* — Al.

au, în general, aceeași alură, și valoarea extracției se menține constantă sau crește cu aciditatea. Extracția acestora nu mai decurge conform ecuației (4), sau dacă are loc un schimb ionic acesta este valabil numai pentru un domeniu relativ mic al concentrației, și anume la acidități mici.

În cazul Ge și As procesul de extracție pare a fi mai clar, deoarece formează combinații covalente, stabile, solubile în diluantul organic printr-o simplă dizolvare fizică.

Pentru a confirma acest lucru s-a extras Ge în aceleași condiții în petrol lampant lipsit de esterul fosforic (fig. 15) și în prezența esterului fosforic (fig. 13). Din curbele de distribuție rezultă o comportare similară la extracție, cu singura deosebire că în prezența fosfatului acid de alchil capacitatea de extracție a diluantului este mult mai mare, probabil că esterul ajută la solvatarea combinației covalente a Ge. Pînă la 6 n H^+, Ge se găsește în soluție sub forma hidratată $GeO_2 \cdot xH_2O$; între 6 și 9 nH^+, formează complecși anionici hidratați, de forma $[Ge(OH)_xCl_{5-x}]^-$ sau $[Ge(OH)_xCl_{6-x}]^{2-}$. Aceste specii nu sînt extractibile și numai de la 9 nH^+ în sus se formează $GeCl_4$ sau $Ge(SO_4)_2$, specii solubile în diluanți inerți.

În mod asemănător se comportă și As (fig. 13—15), cu deosebirea că formează combinații mai polare care măresc gama de solvenți. Astfel, $AsCl_3$ polarizează diluantul, intră în interacțiune cu el, determinînd astfel extracția.

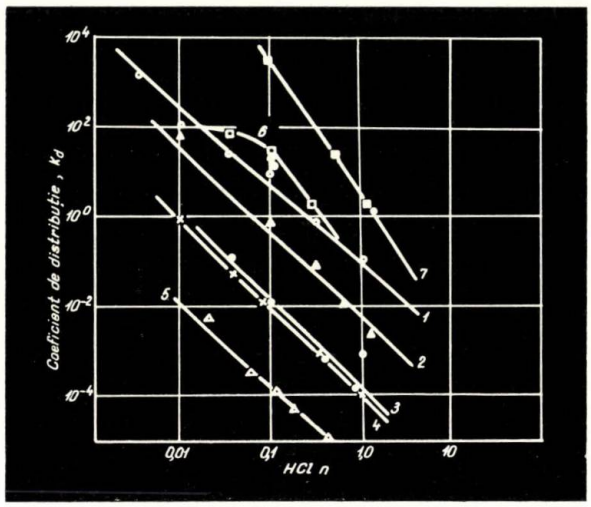


Fig. 12. Variația distribuției cationilor în funcție de concentrația HCl din faza apoasă. Faza organică — 50% HDEHP în toluen. Raport $A:O = 1:1$.
1 — Zn; *2* — Pb; *3* — Cd; *4* — Cu; *5* — Co; *6* — Fe (III) (2 min); *7* — Fe (III) (30 h).

Celelalte metale, Sn (IV), Sb (III), Ti (IV), Au (III), care formează săruri solubile în acizii corespunzători, dînd astfel naștere acidocomplecșilor, se vor extrage în funcție de constantele lor de instabilitate ale acestor complecși. La aciditate mică, cînd încă nu este format complexul acid, este posibilă extracția printr-un schimb ionic conform ecuației (4). Pe măsura creșterii acidității se formează acidocomplecșii, specii ușor extractibile în solvenți cu oxigen în moleculă, dar destul de stabile pentru a forma un schimb ionic cu esterul acid și de aceea extracția scade, ca apoi la peste 7 n acid HCl să crească din nou. Explicația dată pentru Sn (IV) constă în caracterul complex al echilibrelor ionice din faza apoasă și prin transformarea lentă a complecșilor în forme extractibile (fig. 14).

Din cauza comportării deosebite în procesul de extracție cu acizi alchilfosforici această serie de metale se poate separa de celelalte metale care se extrag prin schimb cationic, la o aciditate de 0,5—2,5 n.

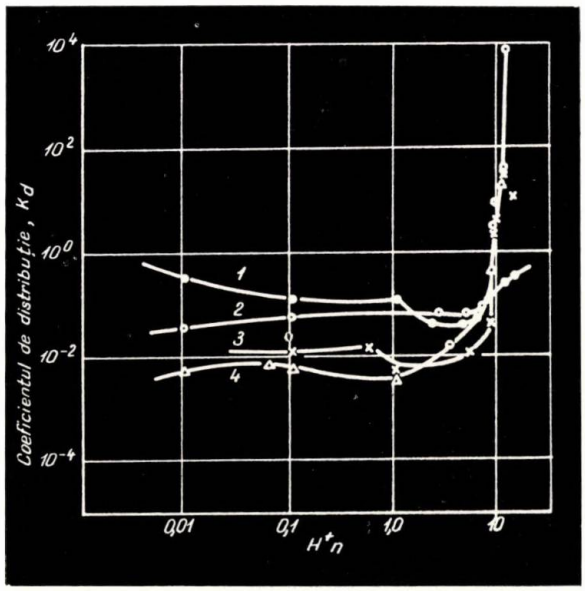


Fig. 13. Variația distribuției arsenului în funcție de concentrația acidului mineral din faza apoasă. Faza organică — 20% HDEHP în petrol. Concentrațiile în faza apoasă — As (III) $= 6{,}75.10^{-3}M$; Ge $= 6{,}8.10^{-3}M$. Raport $A:O = 1:1$.
1 — As (III) în H_2SO_4; *2* — Ge în H_2SO_4; *3* — Ge în HCl; *4* — As în HCl.

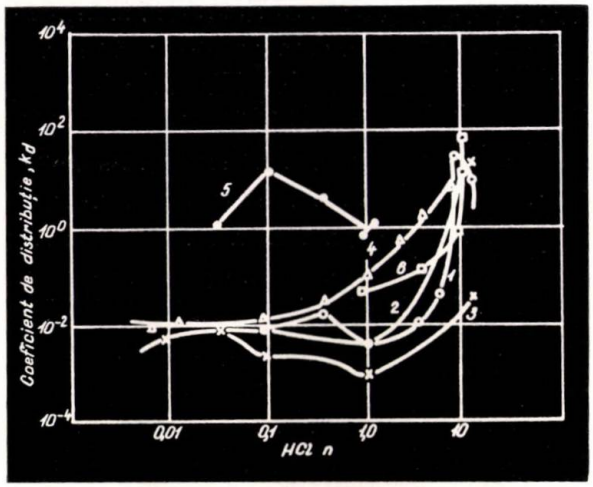


Fig. 14. Variaţia distribuţiei cationilor în funcţie de concentraţia HCl din faza apoasă. Faza organică – 5% HDEHP. Raport $A:O = 1:1$.
1 – Ge; *2* – As (III); *3* – As (V); *4* – Au; *5* – Sb; *6* – Sn; după [41].

e) Coeficientul de distribuţie este influenţat de variaţia concentraţiei metalelor din soluţie, datorită faptului că se modifică coeficienţii de activitate ai componenţilor soluţiei.

Diagrama din figura 5 arată că la extracţia In din H_2SO_4 randamentul se micşorează liniar la creşterea concentraţiei acestuia în soluţie, ceea ce ar corespunde la saturarea solventului cu metalul extras. La extracţia In din mediu de HCl randamentul scade brusc, pe măsură ce creşte concentraţia metalului, rezultînd astfel că randamentul scade mai repede decît saturarea solventului cu metal. Aceasta înseamnă că în afară de legea acţiunii masei mai intervin şi factorii spaţiali ai structurii complecşilor formaţi.

Pentru a completa studiul influenţei concentraţiei metalelor coexistente la extracţia In, se redau după datele din literatura de specialitate [11] curbele din figura 16, care reprezintă distribuţia In în funcţie de concentraţia altor metale din soluţie, cum sînt Fe (III), Sn (II), Sn (IV).

Literatura de specialitate acordă o deosebită atenţie concurenţei în extracţie întîlnită la unele metale cu treaptă maximă de valenţă, cum ar fi Fe (III), Sn (IV) şi As (V) [2, 4, 11, 25]. Diagrama din figura 16 dovedeşte efectul nefavorabil al prezenţei Fe (III) şi Sn (IV) asupra extracţiei indiului, mai ales cînd concentraţia acestora creşte peste 5 g/l. Deci, pe lîngă fenomenul de saturare a solventului mai intervine şi cel al concurenţei, prin care ionii cu valenţa egală sau mai mare ca a In sînt preferaţi extracţiei.

Există totuşi posibilitatea evitării acestor efecte defavorabile extracţiei. Mărimile stabilite pentru aceste curbe reprezintă echilibrul de distribuţie, care în cazul acestor metale cere un timp apreciabil de contact al fazelor, pînă la ore, pentru a fi atins, în timp ce echilibrul pentru indiu se atinge pînă la 1 min. Acest lucru s-a verificat pe soluţii reale. De aceea, pentru a se evita aceste fenomene nefavorabile extracţiei indiului se impune a se reduce timpul de contact dintre faze şi de a reduce ionii din soluţie la starea minimă de valenţă, a căror capacitate de extracţie arătată în diagramele 1–2 este mult inferioară aceleia a indiului.

Concluzii

1. S-a cercetat comportarea In şi a principalelor metale însoţitoare în materiile prime indigene [Zn, Fe (II), Fe (III), Al, As, Ge] în procesul de extracţie cu fosfat acid de di-(2-etilhexil) din soluţii de H_2SO_4, HCl şi H_3PO_4.

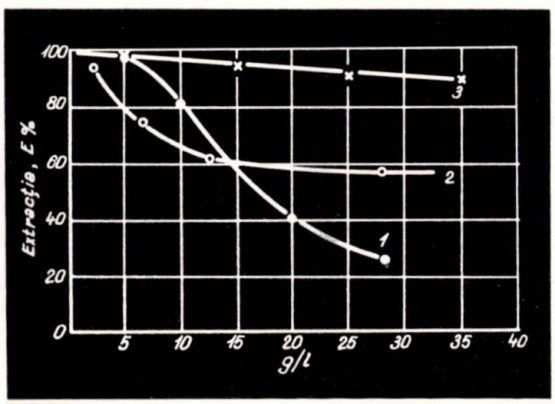


Fig. 16. Dependenţa extracţiei indiului de concentraţia altor metale. Concentraţiile: $In = 1{,}22.10^{-2} M$; $H_2SO_4 = 10{,}6 M$. Raport $A:O = 1:5$.
1 – Fe (III); *2* – Sn (IV); *3* – Sn (II).

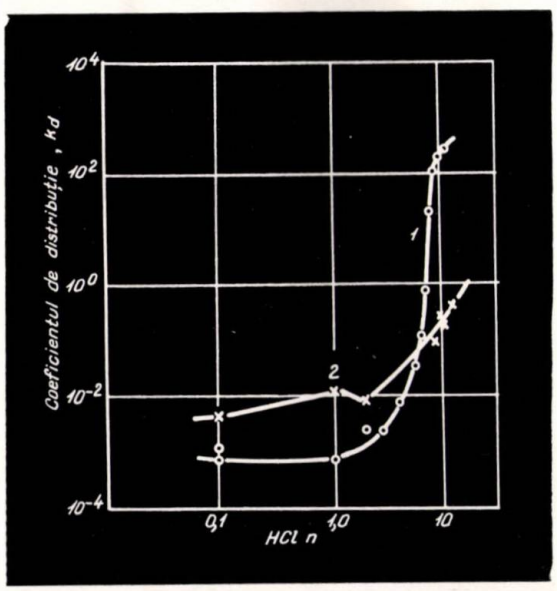


Fig. 15. Variaţia distribuţiei germaniului la extracţia cu petrol din soluţii apoase în funcţie de concentraţia acidului:
1 – HCl; *2* – H_4SO_4. Concentraţia $Ge = 6{,}89.10^{-3} M$.

2. S-a stabilit că din punctul de vedere al mecanismului de extracţie şi deci după valoarea extracţiei în funcţie de aciditatea soluţiei apoase, de stabilitatea complecşilor anionici formaţi, metalele se împart în două grupe:

a) Metale care se extrag în faza organică pe baza mecanismului de schimb cationic, cînd se formează complecşi chelaţi solubili în faza organică [In, Fe, Zn, Cu, Pb, Cd, Al, Ga, Sn (II), Tl (I), U (IV), U (VI), Mo, V (IV), Th, pămînturi rare ş.a.].

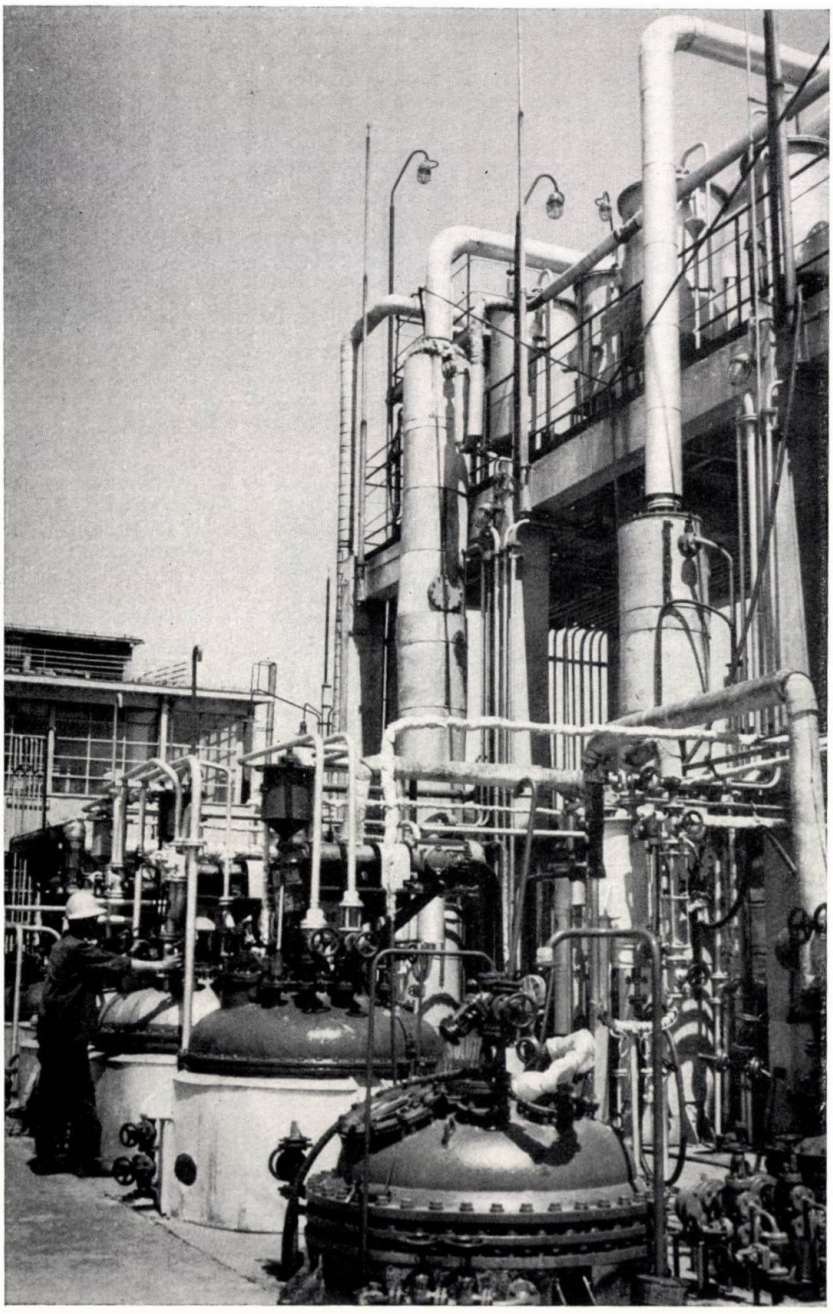
b) Metale care nu se supun mecanismului de extracţie prin schimb ionic şi care pot trece în faza organică printr-o simplă solvatare sau dizolvare fizică [Ge, As, Sb, Au, Tl (III), ş.a.].

3. S-a arătat că în mediu de 0,5–2,5 *n* H_2SO_4 indiul are capacitatea cea mai mare de extracţie. În aceste condiţii In se separă de metodele din a doua categorie. Separarea In de Fe (III), Al (III), Sn (IV), care se găsesc în soluţiile industriale, se realizează pe baza vitezelor diferite de formare a complecşilor în condiţiile trecerii acestora în starea minimă de valenţă şi a scurtării timpului de contact al fazelor.

Bibliografie

1. Blake Jr., C. A., Baes Jr., C.F. şi Brown, K.B. În: Ind. Eng. Chem., **50**, nr. 12, 1958, p. 1 763.
2. Laskorin, N. B. şi Smirnov, V. F. În: J. prikl. himii, nr. 10, 1960, p. 2 178–2 179.
3. Blake, C. A., Crause, D. I., Coleman, C. F., Brown, K. B. şi Kalmers, A. D. În: ORNL – 2172, USAEC, 1956.
4. Zefirova, A. P. Extracţia Gosatomizdat, Moscova, I, 1962, p. 171–186.
5. Kosolopoff, G. M. Organo Phosphorous Compounds, John Wiley, New York, 1950.
6. Weniger Cherbulier, E. În: Helv. Chim. Acta, **28**, 1945, p. 1 584.

7. Peppard, D. F., Mason, G. M., Hucher, I. şi Brandao, F. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 1962, p. 1 387.
8. Peppard, D. F., Ferrara, J. R. şi Mason, G. W. În: J. Inorg. Nucl. Chem. **7**, 1958, p. 235–244.
9. Schrader, G. În: Angew. Chem., **62**, nr. 20, 1950, p. 471.
10. Habashi, F. În: J. I. Nucl. Chem., **13**, 1960, p. 125–137.
11. Levin, I. S. În: J. prikl. him., nr. 11, 1962, p. 2 368–2 379.
12. Levin, I. S. şi Mihailov., V. I. În: Dokl. Acad. Nauk SSSR, **138**, nr. 6, 1961, p. 1 392–1 394.
13. Levin, I. S. şi Zaboloţkii, T. V. În: Dokl. Acad. Nauk SSSR, **139**, nr. 1, 1961, p. 158–159.
14. Long, R. S., Ellis, D. A. şi Bailes, R. H. Procedings of the Intern. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva, **18**, 1955, p. 77–80. United. Nations, New York, 1956.
15. Cesarano, C. şi Lepscky, C. In: J. Inorg. Nucl. Chem., **14**, 1960, p. 276–282.
16. *,* Aere, CE/R, 1953, p. 968.
17. Peppard, D. F., Driscoll, W. J., Sironen, R. J. şi Carty, S. Mc. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **4**, nr. 56, 1957, p. 327.
18. Peppard, D. F., Mason, G. W., Maier, J. L. şi Driscoll, W. J. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **4**, nr. 5/6, 1957, p. 334.
19. Peppard, D. F. ş.a. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **4**, nr. 5/6, 1957, p. 335.
20. Wallace, W., Schultz, J. E., Mendel, G. L. şi Richardson, E. În: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. and Develop., **2**, nr. 2, 1963. p. 134–140.
21. Bass, C. F., Zingaro, R. A. şi Coleman, C. E. În: J. Phys. Chem., **62**, nr. 3, 1958, p. 129.
22. Peppard, D. E. şi Ferraro, J. R. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **10**, 1959, p. 275.
23. Peppard, D. F., Mason, G. W., Driscoll, W. J. şi Sironen, R. J. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **7**, 1958, p. 276–285.
24. Yoshida, H. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 1962, p. 1 257–1 265.
25. Blake, Jr., C. A., Baes Jr., C. F., Brown, K. B., Coleman, C. F. şi White, J. C. Procedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy Conf. 15 P/1550, Geneva. **28**, sept. 1958, p. 289.
26. Baes, C. F. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 1962, p. 707–720.
27. Hardy, C. J., Greenfield, B. F. şi Scargil, D. În: J. Chem., Soc. 1961, p. 174.
28. Mandil, M. A., Mason, G. W. şi Peppard, F. În: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. and Develop. **2**, nr. 2, 1963, p. 106.
29. Taichi, Sato. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **21**, 1962, p. 699–700.
30. Kuzneţova, In. S., Plaksin, I. N. şi Suvorovskaia, N. A. În: Izv. Akad. Nauk SSSR. OTN Metallurghiia i Toplivo, nr. 4, 1962, p. 59–61.
31. Buther, T. A. şi Ketchen, E. E. În: Ind. Eng. Chem., **53**, nr. 8, 1961, p. 651–654.
32. Baes, Jr., C. F. şi Baker. H. T. În: J. Phys. Chem., **64**, nr. 1, 1960, p. 89–94.
33. Henry, R. E. Mc., Posey, J. C. În: Ind. Eng. Chem., **53**, nr. 8, 1961, p. 647.
34. Peppard, D. F., Mason, G. W., Carty, S. Mc. şi Johnson, F. D. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 1962, p. 321–332.
35. Graw-Hill, Mc. Encyclopedia of Science and Technology, **10**, New York, 1960.
36. Lane, E. S., Field, B. O. şi Willans, J. Z. În: J. Appl. Chem., **12**, nr. 9, 1962, p. 391.
37. Peppard, D. F., Mason, G. W. şi Sironen, R. J. În: J. Inorg. Nucl. Chem. **10**, 1959, p. 117.
38. Peppard, D. F., Mason, G. W. şi Carty, S. Mc. În: J. Inorg. Nucl. Chem. **13**, 1960, p. 138.
39. Zangen, M. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, nr. 5, 1963, p. 581–594.
40. Iaţimirskii, K. B. şi Vasilev, V. P. Konstantî Nestoikosti Kompleksnîh soedinenii. Ed. Acad. de Ştiinţe a U.R.S.S., Moscova, 1959.
41. Kimura, Kan. În: Bull. of the Chem. Soc. of Japan, **33**, nr. 8, aug. 1960, p. 1 038.
42. Kimura, Kan. În: Bull. of the Chem. Soc. of Japan, **34**, nr. 1, ian., 1961, p. 63–68.



Un aspect de la fabrica de medicamente „Terapia" – Cluj.

P. Jaravete

Instalaţie de uscare a fluosilicatului de sodiu şi a altor săruri minerale avînd la bază principiul fluidizării şi transportul pneumatic în curent de aer cald

La secţia de fabricare a fluosilicatului de sodiu din cadrul U.S.A.S. — Năvodari există o instalaţie de uscare a produsului provenit din obţinerea acidului fluosilicic ca produs secundar al fabricării superfosfatului simplu.

Instalaţia avea o capacitate de producţie proiectată de 1 200 t/an şi era compusă dintr-un generator de gaze fierbinţi, un transportor elicoidal cu paleţi, o instalaţie de transport pneumatic al produsului în curent de aer rece — temperatura mediului ambiant —, o moară pentru mărunţirea aglomerărilor şi a cristalelor de fluosilicat cu dimensiuni prea mari pentru a corespunde STAS şi, în sfîrşit, dintr-o staţie de ambalare.

În urma construirii unei noi linii de superfosfat cu o capacitate dublă faţă de vechea linie şi mai cu seamă în urma înlocuirii camerelor clasice de absorbţie a gazelor de fluor prin montarea tuburilor Venturi, cantitatea de acid fluosilicic, materie primă pentru fabricarea fluosilicatului de sodiu, a crescut considerabil şi în consecinţă şi cantitatea de produs umed.

Vechea instalaţie, fără a mai considera lipsa capacităţii de uscare, a devenit necorespunzătoare datorită următoarelor cauze:

1. Gazele de ardere din generator erau în contact direct cu materialul, datorită amplasării transportorului elicoidal chiar în corpul generatorului de gaze pe o lungime de 5 m, contaminîndu-l cu produse reziduale de ardere.

2. Partea principală a uscătorului, factorul activ şi determinant în procesul de uscare, era construit din fontă şi oţel, iar împingerea fluosilicatului de către paleţi provoacă desprinderea unor pelicule de oxizi metalici, care, de asemenea, contaminau produsul finit.

3. Transportul pneumatic — în curent de aer rece — provoca îngălbenirea fluosilicatului fierbinte ieşit din generatorul de gaze, datorită acţiunii de condensare a acidului clorhidric.

Toate aceste neajunsuri au făcut ca produsul finit să nu îndeplinească condiţiile de puritate şi mai ales de culoare impuse de standardele în vigoare — cu toate că condiţiile de concentraţie sînt optime — şi, mai mult decît atît, să nu poată fi comercializat favorabil pe piaţa externă.

Pentru mărirea capacităţii de uscare şi mai ales pentru îmbunătăţirea calităţii produsului finit, un colectiv de trei ingineri, avînd ca proiectant şi coordonator al lucrării pe autor, a propus şi realizat o instalaţie de uscare prin procedeul fluidizării şi transportarea pneumatică a produsului în curent de aer cald.

Caracteristicile instalaţiei noi sînt următoarele:

1. Capacitate de uscare: 800 kg/h fluosilicat de sodiu umed, de la o umiditate de 15 la 0,2%, ceea ce înseamnă că lucrînd 20 de ore pe zi — trei schimburi — timp de 11 luni, rezultă o producţie de 5 280 t/an produs umed sau 4 785 t/an produs uscat.

2. Agent de uscare şi transport, aer preîncălzit într-un schimbător de căldură de la temperatura ambiantă la 350°C.

3. Eliminarea contactului direct între fluosilicat şi întreaga instalaţie metalică, prin căptuşirea cu cărămidă refractară a cuptorului în pat fluidizat şi email siliconic la restul instalaţiei (conducte, cicloane, bunchere, filtre, alimentatoare etc.).

Procesul tehnologic pentru uscare şi transportare pneumatică a fluosilicatului de sodiu prin noul procedeu este următorul:

Fluosilicatul umed este depozitat în buncărul *1* cu ajutorul unui monorai electric *2*. Din buncăr produsul umed este preluat de alimentatorul cu bandă *3* şi dozat cu ajutorul şibărului cu cremalieră care poate varia secţiunea stratului pe banda de cauciuc. După bandă, fluosilicatul este introdus în cuptorul cu pat fluidizat *4* prin intermediul alimentatorului cu treflă *5*, care asigură etanşeitatea uscătorului.

În cuptor are loc următorul circuit:

Aglomerările cu o dimensiune de peste 60 μ se opresc pe grătar, executînd mişcări specifice unui strat fluidizat. Restul particulelor cu o dimensiune mai mică de 60 μ sînt antrenate de curentul de aer cald într-o mişcare turbulentă în interiorul uscătorului, şi pe măsură ce îşi pierd umiditatea atît fracţiunile

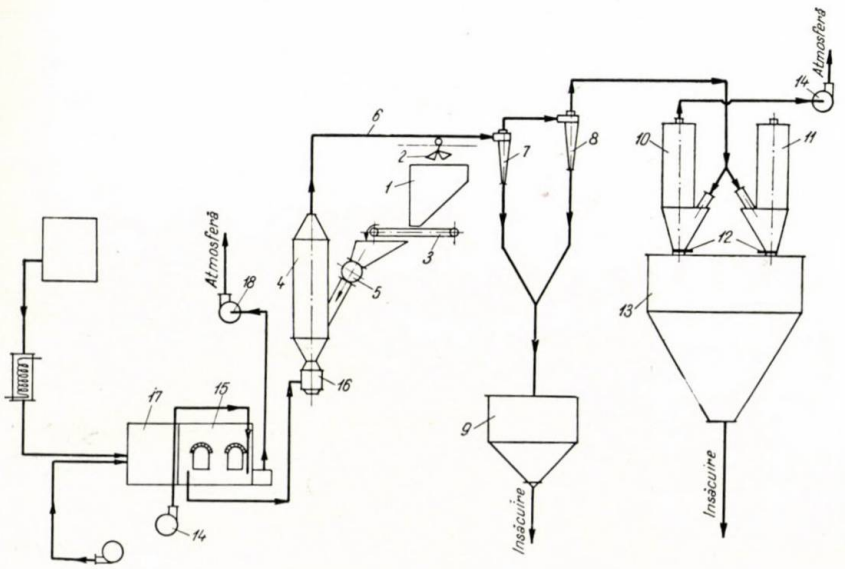


Fig. 1. Schema tehnologică a instalaţiei de uscare a fluosilicatului.

mai mari cît şi cele mai mici se secţionează progresiv pînă cînd rămîne particula la dimensiunea cristalului.

Cînd fluosilicatul de sodiu din cuptorul cu pat fluidizat ajunge la o umiditate mai mică de 0,5%, cristalele care au dimensiunea sub 60 μ sînt antrenate pe conducta de transport *6*.

Temperatura aerului la ieşirea din uscător fiind de 200°C înlătură posibilitatea producerii condensului şi deci a apariţiei petelor galbene în produsul finit. De altfel, pe tot traseul de transport bine izolat termic temperaturile sînt calculate astfel încît să se evite cu un coeficient de siguranţă apreciabil punctul de rouă care teoretic are loc la 53°C.

La capătul conductei de transport cele două cicloane *7* şi *8* înseriate asigură reţinerea a minimum 90% din materialul transportat în buncărul *9*.

De la cicloane, printr-o ramificaţie se ajunge la cele două filtre cu saci *10* şi *11* care asigură reţinerea totală a produsului şi purificarea aerului. Filtrele elimină materialul reţinut prin scuturarea manuală a sacilor la anumite intervale şi prin clapetele cu contragreutate *12* de la partea inferioară a filtrelor în buncărul *13*.

De la filtre, aerul este condus în ventilatorul final *14*, care evacuează în atmosferă.

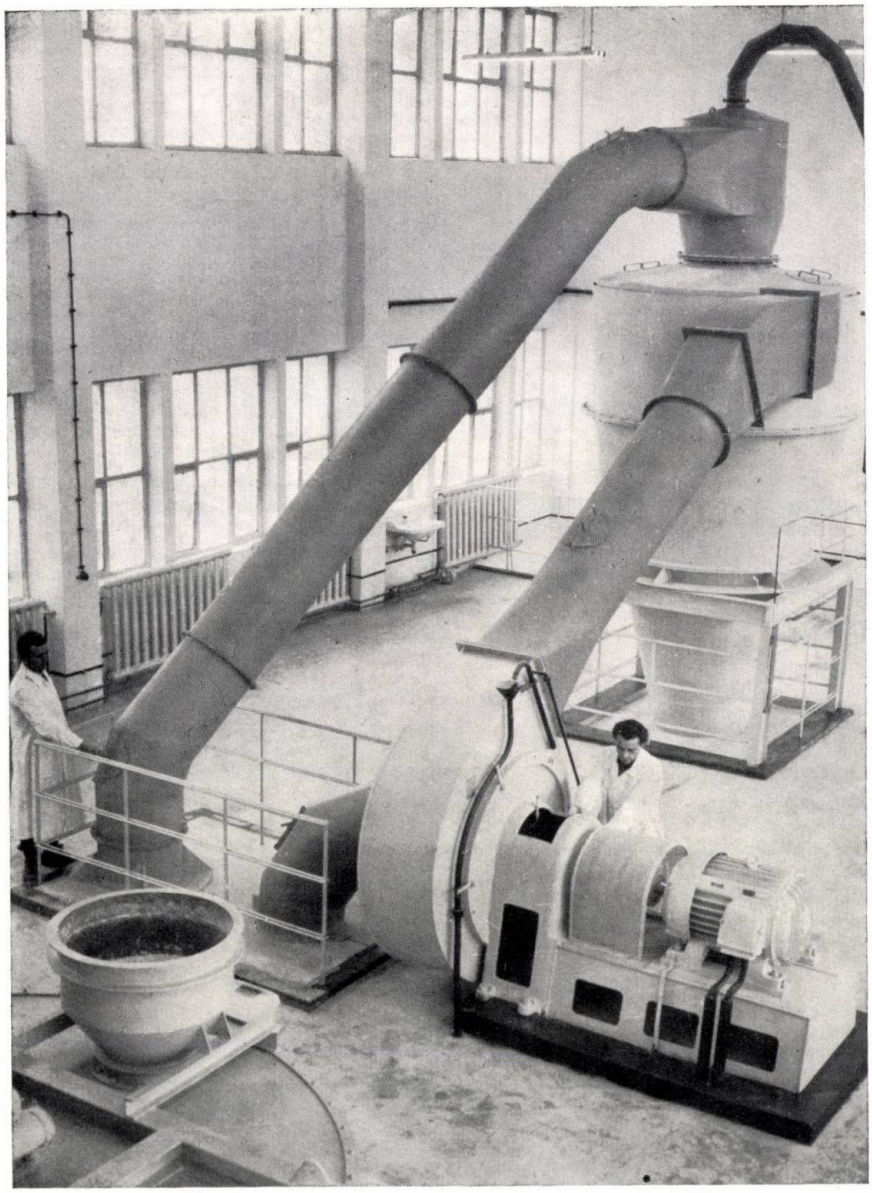
De remarcat este faptul că ansamblul cicloane-filtre realizează şi o separare calitativă din punctul de vedere al concentraţiei, în sensul că cicloanele reţin un material cu o concentraţie înaltă (peste 99%), iar filtrele cu saci un material cu o concentraţie de 95—96% datorită prezenţei bioxidului de siliciu.

Agentul de uscare, aerul, este trimis de ventilatorul *14* în schimbătorul de căldură *15*, de unde iese cu o temperatură de 350°C, apoi prin colectorul *16* în cuptorul cu pat fluidizat, unde are loc procesul de uscare.

Gazele de ardere din generatorul de gaze *17* circulă prin schimbătorul de căldură în contracurent cu aerul, care se încălzeşte, şi în final sînt evacuate în atmosferă prin ventilatorul *18*.

Instalaţia este robustă, cu posibilităţi largi de variaţie a parametrilor tehnologici şi este condusă şi supravegheată de un singur om.

Indicaţiile tuturor aparatelor de măsură şi control sînt centralizate într-un panou în camera generatorului de gaze fierbinţi, iar instalaţia electrică de forţă funcţionează pe principiul interblocajului cerut de necesităţile procesului tehnologic.



Instalaţia de insecticide praf de la uzinele 9 Mai.

Anişoara Mănciulescu

Tendinţe noi în fabricarea ureei

În prezent, industria mondială de uree marchează o dezvoltare cu totul excepţională. Peste două duzine de instalaţii noi, în funcţiune sau în diferite trepte de construcţie, au determinat creşterea anuală a producţiei de uree cu 23%. Nota caracteristică a instalaţiilor noi constă în varietatea de îmbunătăţiri aduse procesului de fabricaţie, reflectînd competiţia ascuţită a celor ce le oferă. Inovaţiile introduse în proces duc la reducerea investiţiilor şi a costurilor de producţie, determinînd scăderea preţului de vînzare al ureei pe pieţele mondiale.

Îmbunătăţiri introduse în tehnologia ureei

În cursul anului 1963 au apărut o serie de patente noi, care aduc îmbunătăţiri de mare importanţă în fabricarea ureei.

Toate patentele noi descrise în literatura de specialitate prezintă un punct comun de preocupare, care constă din transformarea cît mai completă a materiilor prime, amoniac şi bioxid de carbon în uree. În acest mod, se renunţă aproape integral la transformarea amoniacului şi bioxidului de carbon, care nu s-au convertit în uree, în produşi adiacenţi (azotat de amoniu, sulfat de amoniu, apă amoniacală etc.), eliminîndu-se aproape complet instalaţiile de uree cu ciclu deschis. Deşi tendinţa mondială este de a se renunţa la instalaţiile de uree cu ciclu deschis, unii fabricanţi găsesc că în anumite cazuri procedeul cu ciclu deschis este mai rentabil decît cel cu recirculaţie totală. Un complex industrial de îngrăşăminte constituit dintr-o fabrică de amoniac (producătoare de materii prime), uree şi azotat de amoniu ilustrează rentabilitatea soluţiei de cuplare a fabricii de uree cu azotat de amoniu. În general, după cum s-a arătat anterior, unde este posibil să se renunţe la cuplare, se construiesc instalaţii de uree care tind spre independenţă, funcţionînd cu recirculaţie parţială sau totală.

Sinteza ureei

Ureea rezultă dintr-o reacţie chimică în două trepte: sub presiune înaltă, amoniacul şi bioxidul de carbon se transformă în carbamat (treapta I), care se descompune în uree şi apă (treapta a II-a). Reacţiile fiind practic reversibile, se introduce o cantitate de amoniac de două pînă la cinci ori mai mare decît cantitatea stoechiometric necesară, determinîndu-se astfel formarea carbamatului de amoniu; în acelaşi timp, excesul de amoniac măreşte conversia bioxidului de carbon (carbamatului) în uree.

Prezenţa apei în sistem determină o micşorare sensibilă a conversiei carbamatului de amoniu în uree. Din acest motiv, concentraţia apei în reacţie este menţinută la o valoare cît mai redusă, pentru a promova conversia carbamatului în uree.

Datorită excesului de amoniac, întreaga cantitate de bioxid de carbon se transformă în carbamat de amoniu în treapta I de reacţie.

În treapta a II-a (carbamat în uree) conversia este mai mare de 75% în procesul cu ciclu deschis; în procesul cu recirculaţie totală, conversia este de numai 65%, datorită prezenţei apei.

Reactorul de sinteză a ureei constituie un subiect de modificare şi îmbunătăţire a procesului. Sinteza ureei ridică spre rezolvare probleme tehnice dificile datorită cantităţii mari de căldură degajate (temperatura de reacţie în instalaţiile noi este de 190—210°C, şi în instalaţiile vechi de 150—180°C), coroziunii foarte mari a produselor de reacţie şi presiunilor de lucru foarte înalte.

Menţinerea temperaturii constante în autoclava de reacţie se realizează prin răcirea autoclavei de reacţie printr-o manta exterioară, generarea de abur într-o serpentină interioară, utilizarea unui exces de amoniac sau utilizarea de ulei mineral ca mediu de reacţie. Procedeul Stamicarbon utilizează două reactoare în serie, conducînd temperatura celor două reactoare în modul următor: temperatura în reactorul al doilea este controlată prin căldura îndepărtată în primul reactor.

O altă propunere de îmbunătăţire a procesului constă în micşorarea efectului negativ al apei asupra conversiei.

În procedeul Chemico se operează în paralel două reactoare. Într-unul din reactoare se introduc numai amoniac proaspăt şi bioxid de carbon, fără să se introducă apă decît cea rezultată din reacţie; amestecul de recirculaţie cu conţinut de apă se introduce în reactorul al doilea.

Izolîndu-se astfel efectul apei recirculate se ajunge la o conversie medie a carbamatului de amoniu în uree de 63,5% în procedeul Chemico.

Topitura de uree este extrem de corosivă, determinînd utilizarea unor materiale scumpe. Tendinţa actuală este să se utilizeze oţeluri speciale cu conţinut de crom, nichel, molibden şi cu conţinut foarte redus de carbon. Oxigenul are o importantă acţiune asupra rezistenţei la coroziune a materialelor, protejînd oţelurile inoxidabile obişnuite prin formarea unui film protector. În toate procedeele moderne se introduce o cantitate de oxigen de 0,1—0,3% în debitul de alimentare a bioxidului de carbon, micşorîndu-se mult coroziunea în reactorul de sinteză.

Sistemul de recirculare

Datorită faptului că se lucrează cu exces de amoniac şi gradul de conversie al bioxidului de carbon în uree este de 50—75%, din procesul de sinteză rezultă amoniac şi bioxid de carbon, care nu s-au transformat în uree şi care urmează să se recupereze.

Operaţiile de recuperare şi recirculare a produşilor nereacţionaţi constituie sistemul de recirculare.

În multe alte procese îmbunătăţite efortul important a fost îndreptat către sistemul de recirculare a produşilor nereacţionaţi, amoniac şi bioxid de carbon. Dificultatea cea mai importantă este dată de carbamatul de amoniu, care se poate forma din cei doi componenţi şi solidifica în instalaţie; o serie întreagă de sisteme au fost încercate pentru a se înlătura această dificultate.

I. G. Farbenindustrie a încercat să descompună carbamatul prin încălzire şi apoi să recircule gazele rezultate, amoniacul şi bioxidul de carbon, prin compresie. Compresoarele funcţionau la temperatură ridicată pentru a se evita formarea carbamatului de amoniu, dar rezultatele obţinute au fost nesatisfăcătoare pentru că produsul solid (carbamatul) se forma totuşi în compresor.

O altă categorie de procedee (Chemico, Inventa) au rezolvat problema carbamatului de amoniu prin descompunerea lui în amoniac şi bioxid de carbon, care se separă prin absorbţie selectivă şi se recirculă independent. Există o serie de instalaţii de acest tip în lume, care funcţionează sau sînt în construcţie, instalaţii care ating o conversie la sinteză de 67% la o trecere.

În ideea de a se înlătura introducerea apei în reactor şi recircularea carbamatului de amoniu a fost realizată sub forma unei suspensii ulei-carbamat de amoniu (procedeul Pechiney).

Tendinţa actuală a tuturor procedeelor rămîne, însă, recircularea produşilor reziduali, amoniac şi bioxid de carbon, sub formă de soluţie apoasă de carbamat de amoniu.

Deşi toate procedeele moderne au introdus reciclarea sub formă de soluţie apoasă de carbamat de amoniu, schemele prezentate sînt diferite şi nu permit o descriere generalizată a procesului tehnologic. În principiu, procesele tehnologice moderne prezintă următoarele faze distincte: *1)* sinteza;

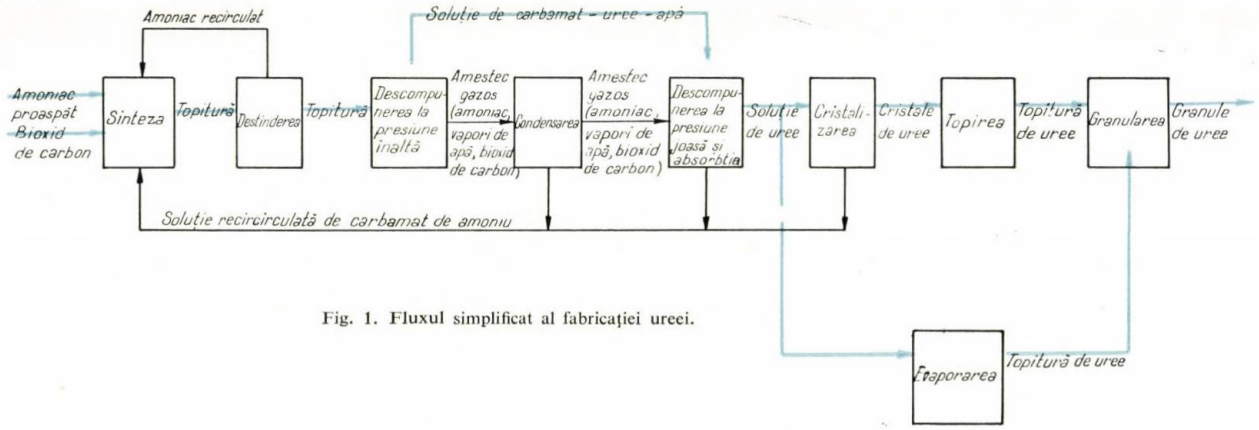


Fig. 1. Fluxul simplificat al fabricației ureei.

2) separarea excesului de amoniac; *3)* descompunerea la presiune ridicată a carbamatului de amoniu în bioxid de carbon și amoniac și separarea gazelor; *4)* descompunerea la presiune joasă a carbamatului de amoniu și separarea gazelor, cu recuperarea căldurii rezultate prin absorbția gazelor generate în descompunerea de la presiunea înaltă; *5)* reciclarea produșilor de descompunere rezultați în treptele 2, 3 și 4; *6)* concentrarea soluției de uree prin evaporare sau cristalizare; *7)* reciclarea soluției-mame rezultate la cristalizarea ureei în sistemul de descompunere a carbamatului de amoniu; *8)* granularea topiturii sau topirea cristalelor și granularea.

Topitura de uree rezultată în reactor conține circa 40% uree, iar restul este constituit din carbamat de amoniu, apă și amoniac dizolvat. Topitura este mai întîi expandată la presiunea de circa 29 ata, realizîndu-se desorbția aproape a întregii cantități de amoniac. Acest amoniac este purificat, condensat și reintrodus în ciclul sintezei (faza a doua).

Faza lichidă separată prin destindere la 29 ata este încălzită cu abur la 150°C în scopul descompunerii carbamatului de amoniu în amoniac și bioxid de carbon (faza a treia). Amestecul gazos constituit din amoniac, bioxid de carbon și vapori de apă, rezultat prin încălzirea topiturii, este condensat la această presiune și recirculat în reactorul de sinteză cu ajutorul unei pompe.

În continuare, faza lichidă separată după încălzire este destinsă la circa 2 ata.

Gazele separate în treapta de descompunere de presiune înaltă (circa 40% amoniac, 30% bioxid de carbon și 30% apă) sînt reabsorbite într-un curent de recirculare de soluție de carbamat de amoniu, proces care degajă căldură. Acest proces de absorbție se realizează în spațiul tubular al unui schimbător de căldură, astfel încît să încălzească și să descompună topitura de joasă presiune, care circulă prin țevi. Temperatura de descompunere la presiune joasă este de circa 60°C.

Gazele separate în procesul de descompunere de presiune joasă (32% amoniac, 32% bioxid de carbon și 36% apă) sînt reabsorbite cu amoniac sau soluție de carbamat; faza lichidă din descompunerea la presiune joasă este trimisă la cristalizare (faza a șasea), unde se separă o soluție-mamă cu un conținut de 5–8% biuret (produs de degradare format prin încălzirea ureei) și cristalele de uree, care conțin mai puțin de 0,2% biuret. Soluția-mamă este trimisă în sistemul de recirculare, biuretul transformîndu-se din nou în uree (treapta 1).

În cazul cînd concentrarea soluției de uree se realizează prin evaporare, faza lichidă este concentrată în două trepte de evaporare.

În tabela 1 sînt prezentate date caracteristice de bază ale sistemului de recirculare pentru diferitele procedee.

În continuare se menționează elemente de detaliu specifice diferitelor procedee.

În procedeul Chemico, topitura rezultată în reactorul de sinteză este destinsă într-o coloană de distilare, care funcționează cu reflux de amoniac lichid. Amoniacul separat din această coloană este trimis direct la reactorul de sinteză.

În alte sisteme, amoniacul este recuperat prin distilare din carbamatul de amoniu (procedeul Toyo-Koatsu) sau printr-un sistem de absorbție (o variantă a procedeului Chemico, procedeul Chemical-Processes).

În procedeul Stamicarbon, într-o metodă recentă, se renunță la descompunerea carbamatului de amoniu în treapta de joasă presiune. În acest proces, amoniacul și bioxidul de carbon sînt separate complet din topitura de uree prin antrenarea cu un gaz inert (aer) la presiuni mai mari de 46 kgf/cm².

Amoniacul pur este condensat și utilizat pentru absorbția amestecului bioxid de carbon — vapori de apă; urmele de amoniac din gazul inert sînt recuperate prin absorbție în apă.

O altă problemă care se ridică în cadrul sistemului de recirculare este îndepărtarea apei.

La fiecare 3 kg de uree formată rezultă 1 kg de apă, care trebuie îndepărtată fără a fi recirculată. În cele mai multe dintre procedeele descrise apa se separă prin concentrarea soluției de uree sub formă de vapori sau prin cristalizare, sub formă de soluție-mamă.

În procedeul Toyo-Koatsu se utilizează o tehnică nouă, și anume eliminarea apei prin antrenare cu un curent gazos constituit din amoniac și bioxid de carbon. Raportul dintre aceste gaze este astfel calculat încît să fie în echilibru cu topitura. Gazele barbotează în topitură, antrenează apa, după care amestecul gazos este răcit pentru condensarea și separarea apei.

Un alt sistem utilizat de procedeul Chemico constă în absorbția întregii cantități de bioxid de carbon și amoniac în soluție

Tabela 1

Procedeul	Numărul de instalații	Caracteristicile procesului de reciclare
Toyo-Koatsu	22	Componenții nereacționați sînt recirculați la sinteză ca amoniac lichefiat și soluție de carbamat de amoniu. Se utilizează două trepte de descompunere a carbamatului de amoniu. Se recuperează căldura de absorbție a amoniacului și bioxidului de carbon.
Stamicarbon	14	Componenții nereacționați sînt reciclați la sinteză ca amoniac lichefiat și soluție de carbamat de amoniu. Se utilizează două trepte de descompunere a carbamatului de amoniu. După o metodă foarte nouă, carbamatul de amoniu se descompune într-o singură treaptă, distilarea amoniacului, bioxidului de carbon și apei făcîndu-se prin antrenare cu aer.
Montecatini	35	Componenții nereacționați sînt reciclați la sinteză ca amoniac lichefiat și soluție de carbamat de amoniu. Se utilizează două trepte de descompunere a carbamatului de amoniu. Se recuperează căldura de absorbție a amoniacului și bioxidului de carbon.
Chemico	20	Componenții nereacționați sînt reciclați la sinteză sub formă de amoniac și soluție de carbamat de amoniu. Topitura de reacție este descompusă în două trepte în scopul separării ureei, recuperîndu-se căldura de absorbție a amoniacului și bioxidului de carbon.
Chemical Processes	—	Componenții nereacționați sînt reciclați ca amoniac lichid și bioxid de carbon comprimat. Topitura de reacție se descompune într-o singură treaptă în scopul separării ureei; amoniacul, bioxidul de carbon și apa se separă și se recirculă.

de carbamat de amoniu, astfel încît nu mai este necesară introducerea unei cantităţi adiţionale de apă pentru absorbţie.

Firma Snam Progetti experimentează acelaşi sistem în cadrul procedeului Stamicarbon, a cărui licenţă a cumpărat-o, preconizînd reciclarea întregii cantităţi de amoniac (amoniac în exces şi amoniac netransformat) împreună cu bioxidul de carbon, sub formă de soluţie de carbamat de amoniu cu conţinut de amoniac, fără introducerea unei cantităţi suplimentare de apă.

În procesul de reciclare, la absorbţia bioxidului de carbon şi amoniacului în apă, produşi rezultaţi din descompunerea carbamatului de amoniu, se degajă cantităţi mari de căldură.

În procedeele moderne s-a încercat utilizarea căldurii de «reabsorbţie» pentru descompunerea carbamatului de amoniu. Procedeele Montecatini, Chemico şi Toyo-Koatsu au introdus în schemele tehnologice recuperarea căldurii de absorbţie, micşorînd în mod sensibil consumul de abur.

Puritatea produsului finit

O altă problemă importantă este calitatea produsului finit, care este dată de conţinutul cît mai scăzut de biuret. Tendinţa actuală este să se îndepărteze biuretul prin cristalizare. În această metodă, biuretul se concentrează în soluţia-mamă, care se recirculă în proces.

În procedeul Toyo-Koatsu, soluţia-mamă se recirculă în reactorul de sinteză; în procedeul Chemico, soluţia-mamă se recirculă în aparatele de descompunere, atingîndu-se un conţinut de biuret în produsul finit mai scăzut de 0,2% şi în soluţia-mamă de circa 8%.

Într-o altă categorie de procese se micşorează conţinutul de biuret prin tratarea soluţiilor de uree cu amoniac, de exemplu în procedeul Montecatini.

Conţinutul de biuret este condiţionat pentru diferitele utilizări ale ureei: majoritatea plantelor suportă bine un conţinut de biuret de pînă la 1%, deşi există specii de plante (citricile) care sînt mult mai exigente, cerînd un conţinut maxim de biuret de 0,4—0,5%; pentru fabricarea materialelor plastice se impune un conţinut de biuret mai redus de 0,2%; pentru stropirea frunzelor se admite maximum 0,25%; pentru ureea folosită ca hrană pentru animale nu se condiţionează conţinutul de biuret.

Noutăţi introduse în utilizarea ureei

Ureea este utilizată ca îngrăşămînt agricol, hrană pentru animale, stropirea frunzelor şi în producţia materialelor plastice.

Pe baza ultimelor date, utilizarea producţiei mondiale de uree se repartizează în modul următor: 34% din producţia totală pentru îngrăşăminte lichide; 46% pentru îngrăşăminte solide; 11% pentru hrana animalelor; 9% în industria chimică.

Ureea utilizată ca îngrăşămînt agricol prezintă o serie de avantaje: rezistenţă la levigaţie; reacţie neutră în sol, ceea ce îi permite să fie utilizată pentru orice tip de sol (este recomandată pentru solurile în care s-a introdus mult timp sulfat de amoniu şi care au devenit acide); posibilitatea de a fi amestecată în aproape orice tip de îngrăşămînt solid sau lichid.

O parte dintre îngrăşămintele cu uree sînt influenţate de activitatea unei enzime, numită urează. Adăugînd urează îngrăşămintelor cu uree se poate mări viteza de descompunere a îngrăşămintelor în produşi activi. Prin controlul efectului urează asupra ureei se poate regla cantitatea de uree care se introduce în sol.

O nouă utilizare a ureei este îngrăşămîntul ureaform. Denumirea «Ureaform» este generică pentru toate combinaţiile de polimerizare uree-metilen. Lungimea lanţului de polimer poate fi controlată prin procesul de fabricaţie. Polimerul cu molecule scurte este imediat descompus în sol, pe cînd polimerul cu molecule foarte lungi este practic insolubil.

Ureea este un stabilizator termic eficace al azotatului de amoniu. Un adaos de 0,1—0,3% uree poate realiza un grad înalt de stabilizare a azotatului de amoniu.

Ureea se poate introduce în soluţia de azotat de amoniu, înainte de concentrare, înlocuind astfel şi operaţia de neutralizare a topiturii de azotat de amoniu cu amoniac gazos.

Producţia de uree, capacitatea de producţie, preţul ureei

Atît îmbunătăţirile aduse procesului tehnologic de fabricaţie cît şi utilizările multiple şi avantajele ureei au determinat succesul acestui produs pe toate pieţele mondiale.

Noile procedee reflectă eforturile depuse pentru a situa ureea într-o poziţie competitivă superioară azotatului de amoniu, îngrăşămîntul agricol socotit cel mai important pe o perioadă lungă de timp.

Acum 10 ani (1954), producţia mondială de azotat de amoniu era de 1 700 000 t; producţia de uree era de numai 220 000 t.

În acest an (1964) producţia de azotat de amoniu va atinge 3 200 000 t, în timp ce producţia de uree va urca la 1 200 000 t îngrăşămînt agricol şi 300 000 t uree tehnică şi hrană pentru animale.

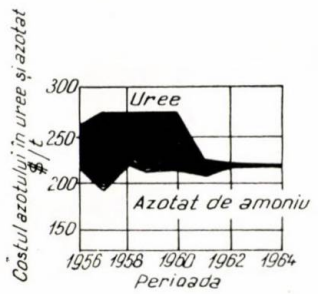


Fig. 2. Variaţia costului azotului în uree şi azotat de amoniu în perioada 1956—1964.

Capacitatea de producţie a instalaţiilor de uree din lume a crescut de la 180 000 t în anul 1950 la 4 799 000 t în anul 1963; se preconizează ca în anul 1966 capacitatea instalaţiilor de uree să atingă valoarea de 8 985 500 t.

Producţia mondială de uree este repartizată în modul următor pe diferitele procedee: 30% Montecatini; 20% Stamicarbon; 15% Chemico; 12% Toyo-Koatsu; 5% Inventa, 18% alte procedee.

Această dezvoltare cu totul deosebită a producţiei de uree este explicată prin îmbunătăţirile aduse procedeelor de fabricaţie care au determinat ca preţul azotatului din uree să fie competitiv cu preţul azotatului din azotatul de amoniu.

În figura 2 se redă evoluţia costului azotatului din uree şi din azotatul de amoniu începînd din anul 1956 pînă în anul 1964; este remarcabil faptul că începînd din anul 1962 costul azotului din uree şi din azotatul de amoniu se egalează. Mai mult, costul de transport al azotului din uree este mai scăzut decît al azotului din azotatul de amoniu, conţinutul de azotat în uree fiind de 46% şi în azotat de amoniu de 33,5%.

Dezvoltarea producţiei de uree în ţara noastră

În ţara noastră, fabricaţia ureei a căpătat o dezvoltare remarcabilă: la Roznov a intrat în funcţiune în anul 1961 o fabrică de uree tehnică cristalizată, cu ciclu deschis, cu funcţionare continuă, cu o capacitate de 20 000 t/an, proiectată în ţara noastră; la Craiova va intra în funcţiune în anul 1965 o instalaţie de uree granulată, fabricînd trei sortimente de uree (îngrăşămînt agricol, îngrăşămînt pentru animale şi tehnică) cu o capacitate de 100 000 t/an, cu recirculaţie parţială, bazată pe procedeul Stamicarbon; la Turnu-Măgurele va intra în funcţiune în anul 1966 o instalaţie de uree granulată — îngrăşămînt agricol — cu o capacitate de 200 000 t/an (o linie de 100 000 t/an cu recirculaţie parţială şi o linie de 100 000 t/an cu recirculaţie totală), bazată de asemenea pe procedeul Stamicarbon.

Se preconizează ca pînă în anul 1970 capacitatea de producţie a ureei în ţara noastră să atingă circa 900 000 t/an.

După cum s-a arătat, îmbunătăţirile aduse procesului tehnologic precum şi descoperirea diferitelor utilizări au determinat dezvoltarea cu totul deosebită a producţiei mondiale de uree. Pentru ca ureea să-şi menţină situaţia creată astăzi, apreciind şi faptul că şi în celelalte domenii ale îngrăşămintelor cu azot cercetările continuă, munca competitivă de cercetare pentru obţinerea unui cost cît mai scăzut al azotului în uree trebuie dusă mai departe.

Bibliografie

1. Genine, G. Situation mondiale de l'urée. În: L'ind. Chim. le phosphate, **565**, nr.8, aug. 1964, p. 277.
* * * În: Chem. Week. 25 apr. 1964.

J. Herşcovici, T. Bota şi D. Sireteanu

UNELE ASPECTE ALE SINTEZEI DIACETONALCOOLULUI

Sinteza diacetonalcoolului este legată de valorificarea acetonei pe linia fabricării dizolvanţilor cu punct de fierbere mediu.

Intrarea în funcţiune a instalaţiei de fenol-acetonă de la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice-Oneşti a creat necesitatea utilizării acetonei excedentare.

Pe de altă parte, cerinţele industriei de lacuri şi vopsele impun asigurarea unei game largi de dizolvanţi cu proprietăţi diferite, în care diacetonalcoolul este un produs important ca atare, şi un prim intermediar în sinteza altor dizolvanţi, ca: oxid de mesitil, metilizobutilcetonă şi metilizobutilcarbinol.

Diacetonalcoolul este un lichid cu punct de fierbere destul de ridicat (168°C), solubil în apă în orice proporţii. Prezenţa în moleculă a două grupări funcţionale îi conferă remarcabile proprietăţi de dizolvant pentru: nitroceluloză, acetat de celuloză, răşini epoxidice, răşini gliceroftalice, unele răşini vinilice, unii derivaţi de cauciuc şi o serie de răşini naturale. Proprietăţilor sale de dizolvant se adaugă compatibilitatea formulărilor menţionate cu apă şi faptul că nu se reţine în filmele formate. Cantităţi importante de diacetonalcool sînt folosite ca lichid de frînă datorită compatibilităţii lui cu uleiul de ricin în intervale mari de temperatură şi faptului că nu este corosiv. Diacetonalcoolul mai are utilizări într-o serie de industrii pentru fabricarea de filme, adezivi şi vopsele pentru piele, adezivi pentru materiale plastice, conservanţi cu pentaclorfenol pentru lemn, cerneluri tipografice, decapant pentru vopsele şi cerneluri etc.

Cea mai mare parte de diacetonalcool este consumată de industria organică de sinteză, în principal pentru fabricarea oxidului de mesitil, metilizobutilcetonei, metilizobutilcarbinolului şi, în proporţii mai mici, pentru sinteza unor produse farmaceutice şi de parfumerie. Sinteza diacetonalcoolului are loc printr-o condensare aldolică a acetonei în prezenţă de catalizatori bazici, conform reacţiei:

$$2CH_3-CO-CH_3 \rightleftarrows CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2C-CH_3 \quad (1)$$
$$\qquad\qquad\qquad

Rezultate şi discuţii

Pentru efectuarea reacţiei a fost experimentat un mare număr de catalizatori pe bază de hidroxid de calciu calcinat, hidroxid de calciu şi fier, hidroxid de calciu şi ciment refractar expandat cu aluminiu etc. Catalizatorul ales are o tehnologie de preparare simplă, este reproductibil, avînd o bună activitate catalitică şi posedă proprietăţi mecanice satisfăcătoare.

Corelări între structura şi activitatea catalizatorilor heterogeni pentru sinteza diacetonalcoolului au fost făcute doar în alte clase de hidroxizi [3—5] cu acetona în fază de vapori. Şi pentru catalizatorul ales pe bază de hidroxid de calciu, atît de simplu, modul de preparare are importanţă, determinîndu-i activitatea. Din acest punct de vedere reacţia de condensare a acetonei la diacetonalcool în cataliză bazică şi în sistem heterogen lichid-solid se plasează intermediar între reacţiile catalitice heterogene sub aspectul influenţei preistoriei catalizatorului şi reacţiile catalitice în sistem omogen, sub aspectul mecanismului de reacţie.

Activitatea oxidului de calciu produs prin descompunerea termică a hidroxidului este controlată prin structura materialului iniţial, temperatura şi durata calcinării şi prezenţa sau absenţa aerului în timpul calcinării [6].

Ridicarea temperaturii şi prelungirea timpului de calcinare, precum şi prezenţa aerului tind să accentueze sinterizarea oxidului de calciu şi să micşoreze suprafaţa sa specifică. De asemenea, hidratarea este însoţită de o puternică reducere a suprafeţei.

Din studiul de laborator a fost ales un catalizator din hidroxid de calciu uscat la temperaturi relativ joase. Umiditatea remanentă este scăzută; calcinarea la temperatură ridicată un timp scurt o îndepărtează, dar afectează nefavorabil rezistenţa mecanică a catalizatorului. Conţinutul în apă al pastei de var supuse uscării determină mărimea suprafeţei specifice şi activitatea catalizatorului; efectul este mai accentuat la folosirea unei acetone cu conţinut mai ridicat în apă (tabela 2).

Tabela 2

INFLUENŢA UMIDITĂŢII INIŢIALE A CATALIZATORULUI

Umiditate iniţială, %	Suprafaţă specifică, m^2/g	Viteză volumară, 1/l.h	Temperatură, °C	Apă în acetonă, %	*DAA*, %
34	10	3,8	18,5	1,1	6,5
52	17	3,8	18,5	1,1	9,3
54	10	3,6	18,5	0,5	7,3
52	17	3,6	18,5	0,5	8,7

Catalizatorii din hidroxid de calciu uscaţi la 105°C şi calcinaţi timp de trei ore la 600°C dau în general conversii mari şi suportă viteze volumetrice mari. În figura 1 sînt redate rezultatele obţinute la 18,5°C pe un astfel de catalizator. Relaţia dintre viteza volumară şi concentraţia finală în diacetonalcool este aproximativ liniară, ordinul de reacţie fiind apropiat de 1. Pentru alţi catalizatori, însă, calculul ordinului de reacţie în raport cu acetona nu duce la o valoare sigură de ordin simplu. Datorită complexităţii fenomenelor care au loc — suprapunerea transferului de materie spre şi de la catalizator, modificări la suprafaţa catalizatorului — nu s-a putut da un răspuns sigur în acest sens. Estimativ se poate arăta că ordinul de reacţie este apropiat de 1.

Efectul inhibitor al apei asupra reacţiei de condensare aldolică a fost pus în evidenţă în cursul experimentării în instalaţii-pilot. Experienţe efectuate cu conţinut ridicat de apă în acetonă arată că activitatea catalitică scade practic la 0 la concentraţii de 5% apă. După cum se poate observa din tabela 3, un catalizator pe bază de hidroxid de calciu a fost — după o verificare a activităţii — tratat mai multe ore cu acetonă cu 2,5% apă. Activitatea catalitică a scăzut într-o perioadă de circa 5 ore. Revenirea lui a avut loc însă mult mai repede, în circa 2 ore, la tratare cu acetonă cu 0,5% apă. Experienţa arată reversibilitatea procesului de inhibiţie cu apă şi chiar o anumită reactivare prin şoc de apă, revenirea făcîndu-se la un palier de activitate superior.

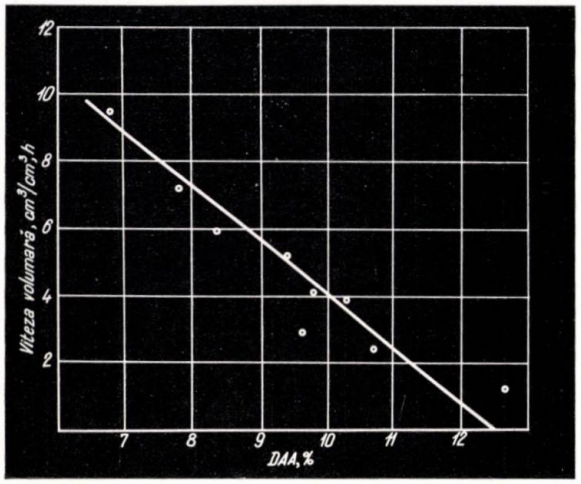


Fig. 1. Variaţia conversiei acetonei în diacetonalcool, funcţie de viteza volumară.

Efectul inhibitor reversibil al nivelurilor înalte de apă în acetonă poate fi explicat prin considerarea desfăşurării reacţiei catalizate de hidroxidul de calciu solid ca asemănător reacţiei în fază lichidă şi cataliză bazică omogenă, ca decurgînd după un mecanism cvasibidimensional omogen, în stratul monomolecular de acetonă absorbită. În acest fel, reacţia poate fi echivalată ca decurgînd în mediu bazic concentrat. Se consideră că pentru reacţia de condensare aldolică, treapta determinantă de viteză este formarea ionului $^-CH_2CHO$ prin extracţia unui proton de către ^-OH pentru acetaldehidă şi reacţia ionului $CH_3-CO-CH_2^-$ cu altă moleculă în cazul acetonei [7]. Lucrări recente [8] au arătat că, în cazul acetaldehidei, la concentraţii înalte de aldehidă, atît la 0 cît şi la 25°C, viteza este parţial controlată de cele două reacţii:

$$CH_3—CHO + OH^- \rightleftarrows {}^-CH_2CHO + H_2O \qquad (2)$$

$$CH_3—CHO + {}^-CH_2CHO \rightleftarrows CH_3—\underset{\displaystyle O^-}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CHO \qquad (3)$$

Un control asemănător al vitezei de reacţie parţial prin transfer de protoni este sugerat şi pentru acetonă de ordinul de reacţie apropiat de 1. Se ştie că soluţiile concentrate de hidroxizi pot fi considerate ca soluţii de ioni de hidroxid trihidrataţi $(H_7O_4)^-$ în apă liberă [9]. Transferul de protoni de la un substrat BH — în speţă acetona — este deci corect figurat:

$$BH + {}^-OH\,(H_2O)_3 \rightleftarrows B^- + 4H_2O \qquad (4)$$

În cazul în care reacţia determinantă de viteză este reacţia bazei conjugate cu altă moleculă (de acetonă) sau chiar abstragerea unui proton de către hidroxid din substratul neionizat, viteza de reacţie depinde invers de puterea a treia a concentraţiei de apă liberă [10], apă care nu face parte din sfera de solvatare a ionului de hidroxid, în cazul nostru din învelişul de solvatare a centrului bazic de pe suprafaţa hidroxidului de calciu.

Deosebit de interesantă este, însă, şi existenţa unei limite inferioare a nivelului de apă în acetonă. Sub 0,5% conversiile

Tabela 3

INFLUENŢA CONCENTRAŢIILOR MARI DE APĂ ÎN ACETONĂ

Interval de timp, h	Conc. apă în acetonă, %	Temperatură, °C	Viteză volumară, 1/l.h	Conc. diacetonalcool, %	Echilibru atins, %
0—3	0,5	18,5	3,82	7,25	57,0
3—8	2,5	18,5	3,82	2,05	19,5
8—10	0,5	18,5	3,82	8,6	59,0
—	1,0	18,5	2,38	6,4	50,0
—	5,0	18,5	2,38	0,04	0,1

Tabela 4

INFLUENȚA CONȚINUTULUI DE APĂ ÎN ACETONĂ

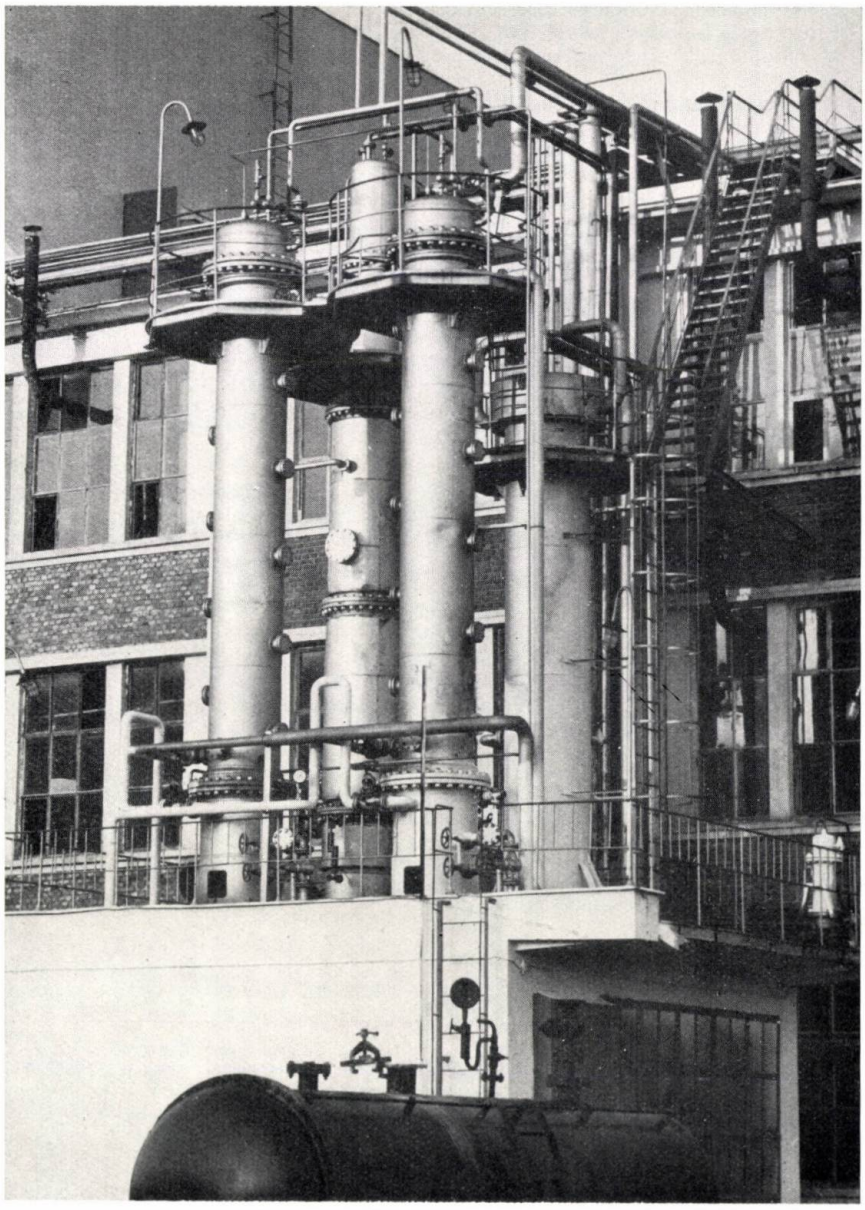
Conținut apă, %	Temperatură, °C	Viteză volumară					
		4,5 l/l. h		1,9 l/l. h		0,87 l/l. h	
		DAA, %	*OM*, %	*DAA*, %	*OM*, %	*DAA*, %	*OM*, %
0,2	18	7,25	0,91	9,0	1,57	9,9	2,41
	9	5,5	0,97	8,5	2,15	9,8	2,47
	5	8,82	0,45	5,39	0,97	8,72	1,24
	0	5,43	0,39	5,43	0,19	11,4	1,43
0,5	18	7,6	0,64	11,6	0,76	12,9	1,37
	9	9,2	0,41	12,9	0,94	15,4	1,2
	5	9,3	0,17	13,9	0,61	15,8	1,0
	0	7,3	0,32	13,4	0,27	14,8	0,88
1,1	18	7,8	0	11,7	0	14,6	0,2
	9	6,8	0,21	12,1	0,47	16,0	0,79
	5	8,0	0,31	12,5	0,68	15,5	0,9
	0	6,3	0,17	11,6	0,70	15,6	1,54
1,6	18	6,0	0,31	10,5	0,54	12,8	0,62
	9	3,9	0,31	8,6	0,47	7,5	0,22
	5	2,15	0,27	6,0	0,38	10,6	0,16
	0	2,8	0,16	4,6	0,16	6,28	0,11

Observație. Catalizatori de hidroxid de calciu.
DAA — diacetonalcool, *OM* — produși de condensare calculați ca oxid de mesitil.

la diacetonalcool scad apreciabil la toate temperaturile de lucru și apar neregularități în relația conversie-temperatură (tabela 4). Crește, de asemenea, foarte mult cantitatea de produși superiori de condensare (calculați ca oxid de mesitil). Existența acestei limite inferioare poate fi pusă în legătură cu necesitatea existenței unei cantități minime de apă pentru solvatarea centrilor bazici ai catalizatorului și evitarea unor acțiuni prea energice, ducînd la polimerizări și blocarea suprafeței active.

Bibliografie

1. Garven, V. În: J. appl. chem. **13**, 1963, p. 189.
2. Coetzee, J.F. și Mc. Guire, D.K. În: J. Phys. Chem. **67**, nr. 9, sept. 1963, p. 1 810.
3. Levina, S.A. și Ermolenko, N. F. În: J. obș. himii **29**, 1959, p. 1 920.
4. Komarov, V. S. și Levina, S. A. În: Dokl. Akad. Nauk Belorus S.S.R. **4**, nr. 4, apr. 1960, p. 206.
5. Levina, S. A. În: Dokl. Akad. Nauk Belorus S.S.R. **4**, nr. 7. iul. 1960, p. 291.
6. Mikhail, R. Sh. În: J. Phys. Chem, **67**, nr. 10, oct. 1962, p. 2 050.
7. Ingold, C. K. Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Ed. G. Bell and Sons. London 1953. p. 680.
8. Anderson, J. B. și Peters, M.S. În: J. Chem. Eng. Data **5**, 1960, p. 359.
9. Yagil, G., Anbar, M. În: J. Am. Chem. Soc. **85**, nr. 16, 1963, p. 2 376.
10. Anbar, M., Bobtelsky, M., Samuel, D., Silver, B. și Yagil, G. În: J. Am. Chem. Soc. **85**, nr. 16, 1963, p. 2 380.



Un aspect de la fabrica Colorom — Codlea.

Tamara Ambruş

DEZVOLTAREA RECENTĂ A CHIMIEI DICLORCARBENEI

Diclorcarbena, a cărei participare în unele reacţii ale cloroformului a fost presupusă încă din 1862 de către G e u t h e r [1], iar studiul sistematic a fost iniţiat mai recent de către H i n e [2] şi D o e r i n g [3], este tot mai frecvent utilizată în scopuri sintetice.

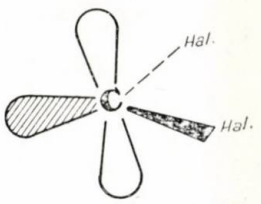
Materialul bogat acumulat în domeniul chimiei halocarbenelor, printre care şi a diclorcarbenei, pînă la începutul anului 1962 a fost sistematizat în cîteva articole recente [4—8]. De aceea în lucrarea de faţă ne vom referi mai ales la rezultatele cele mai noi obţinute în acest domeniu şi publicate în perioada 1962 pînă la începutul anului 1964.

Lucrările amintite conţin o descriere amănunţită a mecanismului de generare a dihalocarbenelor din haloformi, mecanism care constă din formarea trihalometilcarbanionului sub acţiunea unei baze într-o reacţie de echilibru rapidă, urmată apoi de eliminarea unui ion Hal^- în treapta care determină viteza de reacţie:

$$CHHal_3 + B^{\ominus} \underset{\text{încet}}{\overset{\text{repede}}{\rightleftharpoons}} CHal_3^{\ominus} + BH$$
$$CHal_3^{\ominus} \longrightarrow :CHal_2 + Hal^{\ominus}$$

Acest mecanism a fost recent confirmat [9], arătîndu-se însă că el nu este valabil în cazul haloformilor conţinînd fluor, cînd dihalocarbena fie că se formează direct, fără apariţia intermediară a unui trihalometilcarbanion, fie că acesta este atît de nestabil încît nu poate fi decelat [9, 10].

În prezent se consideră [4—8] că dihalocarbena are următoarea structură:

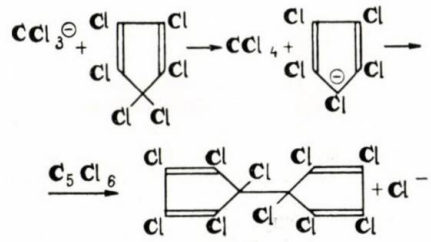


adică conţine un atom de carbon trigonal, legat covalent cu doi atomi de halogen, avînd un *p*-orbital vacant şi doi electroni împerecheaţi (cu spini antiparaleli). Deci, se admite că dihalocarbena se află în stare singlet şi nu posedă cealaltă structură posibilă de diradical cu electronii neîmperecheaţi (stare triplet).

Surse de diclorcarbenă

În ultimii ani, metodele de obţinere a diclorcarbenei n-au cunoscut o dezvoltare deosebită, folosindu-se în continuare metodele bine cunoscute, cum ar fi: reacţiile cloroformului cu *terţ*-butilat de potasiu sau metilat de sodiu [2, 3], a tricloracetatului de etil cu metilat de sodiu [11], piroliza tricloracetatului de argint [12], acţiunea ionului Ag^+ asupra haloformilor sau acidului tricloracetic [13], descompunerea termică a tricloracetatului de sodiu în medii aprotice [14] .

Ultima metodă a fost cercetată intens [15—17], confirmîndu-se participarea carbanionului $CCl_3^{\ominus}$ în mecanismul de descompunere a tricloracetatului de sodiu. Acest carbanion este capabil să extragă un ion $Cl^{\oplus}$ din compuşi percloruraţi; de exemplu, se propune următorul mecanism pentru formarea decaclordiciclopentadienilului şi a tetraclorurii de carbon din hexaclorciclopentadienă şi tricloracetat de sodiu [15]:



Scindare de $Cl^{\oplus}$ probabil că are loc şi în cazul decarboxilării termice a tricloracetatului de sodiu în prezenţă de hexa- şi pentacloracetonă [16]. Alţi autori [18] au arătat că $CCl_3^{\ominus}$ format în cursul descompunerii termice a tricloracetatului de sodiu poate să scindeze un hidrogen slab acid sub formă de proton, precum şi un halogen pozitiv, ducînd la formarea altor carbanioni.

Obţinerea diclorcarbenei din hexacloracetonă [19, 20] nu a luat o mare extindere; s-a constatat însă că difluortetracloracetona simetrică constituie o sursă comodă de :CFCl [21].

Deosebit interes prezintă noua metodă de obţinere a dihalocarbenelor conform schemei:

$$PhHgCX_3 \longrightarrow :CX_2 + PhHgX$$

din feniltrihalometilmercur [22, 23], substanţe uşor accesibile [24]. Aceşti reactanţi, avînd comun cu cloracetatul de sodiu avantajul de a genera $:CCl_2$ în absenţa agenţilor alcalini puternici, se pot folosi în condiţii mult mai blînde, de exemplu refluxare în benzen. Principalul lor avantaj constă însă în faptul că ei constituie o sursă de dihalocarbene mult mai eficace decît cele folosite pînă în prezent. Astfel, tetracloretilena, în care caracterul nucleofil al dublei legături este atenuat considerabil datorită substituenţilor electronegativi, nu adiţionează $:CCl_2$ provenită din tricloracetat de sodiu sau cloroform şi hidroxid de potasiu topit, decît foarte greu, obţinîndu-se hexaclorciclopropanul cu randamente de 1—10% [25, 26]. Folosind $PhHgCBrCl_2$ ca sursă de $:CCl_2$ în reacţia cu tetracloretilena s-a obţinut hexaclorciclopropanul cu randament de 74% [22]. De asemenea trimetil-2,2-diclorciclopropilsilanul se obţine din trimetilvinilsilan, cloroform şi *terţ*-*Bu*OK cu un randament de 0,2% [27], iar cu $PhHgCBrCl_2$ randamentul atinge 67% [22]. Etilena şi *trans*-stilbenul care nu formează derivaţi ciclopropilici în reacţia cu $CHCl_3$ şi *terţ*-*Bu*OK [28, 29], în reacţia cu $PhHgCBrCl_2$ duc la aceşti derivaţi cu randamente de 65, respectiv 90% [22].

Asupra mecanismului de descompunere a compuşilor $PhHgCHal_3$ literatura de specialitate nu prezintă date. În ceea ce priveşte formarea acestor derivaţi din *Ph*Hg*Hal* şi haloform în prezenţa *terţ*-butilatului de potasiu, s-a arătat [30] că ea nu constă din inserţia dihalocarbenei în legătura Hg—*Hal*, ci probabil este o substituţie nucleofilă a $Hal^{\ominus}$ cu $CHal_3^{\ominus}$ la atomul de Hg. Pe de altă parte se consideră [31] că formarea combinaţiilor Hg $(CXCl_2)_2$ (X=H sau Cl) din clorură mercurică, cloroform sau clorură de metilen şi *n*-butillitiu constă tocmai din inserţia $:CXCl$ în legătura Hg—Cl. Transferul de metilenă cu

ajutorul combinaţiilor $Hg(CH_2Hal)_2$ a fost, de asemenea, descris recent [32].

O altă metodă nouă de obţinere a diclorcarbenei este descompunerea termică a clorurii de triclormetilsulfonil sau reacţia esterului metilic al acidului triclormetansulfinic cu baze, presupunîndu-se următorul mecanism [33]:

$$Cl_3CS(O)OCH_3 + OR^{\ominus} \longrightarrow ROS(O)OCH_3 + CCl_3^{\ominus}$$
$$CCl_3^{\ominus} \longrightarrow :CCl_2 + Cl^{\ominus}$$

Foarte recent s-a semnalat [34] posibilitatea de generare a diclorcarbenei prin reacţia litiului metalic cu cloroform, bromtriclormetan sau tetraclorură de carbon în mediu de tetrahidrofuran. Formarea : CCl_2 în aceste condiţii s-a demonstrat prin faptul că dintr-un amestec de ciclohexenă şi 1-metilciclohexenă se obţine 7,7-diclornorcaranul şi 1-metil-7,7-diclornorcaranul în acelaşi raport ca şi în cazul generării : CCl_2 din $CHCl_3$ şi *terţ*-*Bu*OK.

Ultimele două metode nu par să aibă importanţă din punct de vedere preparativ, deoarece duc la randamente destul de scăzute.

Adiţia diclorcarbenei la dubla legătură

Această reacţie este cea mai tipică pentru diclorcarbenă şi se caracterizează în cele mai multe cazuri printr-o înaltă selectivitate. Deci, : CCl_2 are o comportare net deosebită de aceea a metilenei — « reactivul cel mai neselectiv din chimia organică » (de exemplu [35]).

Din olefine aciclice superioare şi esteri ai acizilor graşi nesaturaţi s-au obţinut substanţe cu formula generală R—CH—CH/R^1/—CCl_2, care cu apă sau alcooli R^2OH în prezenţa nitratului de argint suferă o deschidere a ciclului şi o substituţie cu formarea eterilor sau alcoolilor β-cloralilici $RCH{=}CCl{-}CH(OR^2)R^1$ [36].

Heptena-1 şi -2 dau cu : CCl_2 produsele de adiţie respective cu randamente mari, în ultimul caz raportul izomerilor *cis*- şi *trans*- înainte şi după adiţie rămînînd neschimbat [37].

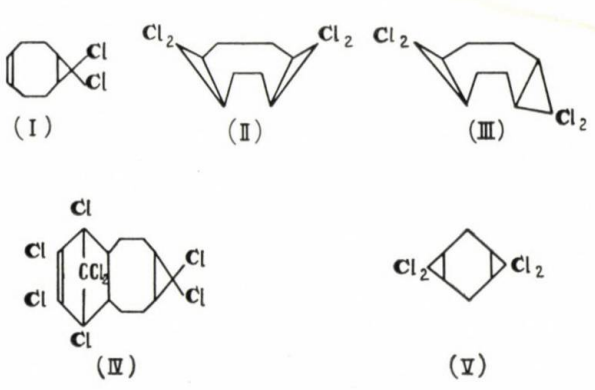
S-au obţinut, de asemenea, aril-diclorciclopropani din α- şi β-metilstiren [38], izosafrol şi nitroderivatul său [39], precum şi produsul de adiţie al : CCl_2 cu safrol [39].

S-a realizat adiţia diclorcarbenei la unii derivaţi vinilici cu substituenţi electronegativi; astfel, spre deosebire de rezultatele negative publicate anterior [40], recent s-a sintetizat 1-brom-2,2-diclorciclopropan cu randamente de 44% [41]. Cloroprenul adiţionează : CCl_2 numai la dubla legătură clorurată, ceea ce a dus la concluzia că această legătură are un caracter mai nucleofil în comparaţie cu cealaltă dublă legătură [42]. Metoxidiclorciclopropanul se obţine din : CCl_2 şi eter vinilmetilic [38].

S-a confirmat că eninele adiţionează : CCl_2 numai la dubla legătură [43].

În lucrările [44] privind adiţia : CCl_2 la duble legături ciclice s-a confirmat influenţa favorabilă a substituenţilor donatori de electroni asupra acestei reacţii, de exemplu în cazul derivaţilor 1-substituiţi ai ciclohexenei; substituentul α-naftil îngreuiază însă reacţia de adiţie, probabil datorită factorilor sterici.

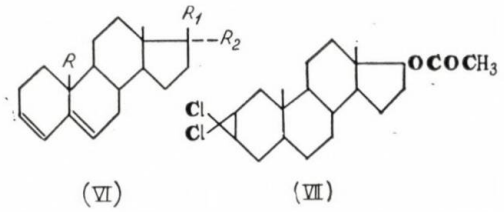
A fost studiată reacţia diclorcarbenei cu dienele ciclice. Astfel din *cis*, *cis*-ciclooctadienă-1,5 s-au obţinut monoaductul (I), precum şi izomerii *cis*- şi *trans* (II şi III) ai diaductului



(I) (II) (III) (IV) (V)

[45, 46]. Compusul I, la rîndul său, a fost transformat în derivaţii săi hidrogenat, clorurat, bromurat şi epoxidat. Aductul Diels-Alder al ciclooctadienei-1,5 cu hexaclorciclopentadienă formează cu : CCl_2 produsul (IV) [46]. Ciclohexadiena-1,4 dă cu : CCl_2 produsul (V) a cărui configuraţie sterică nu a fost determinată [45].

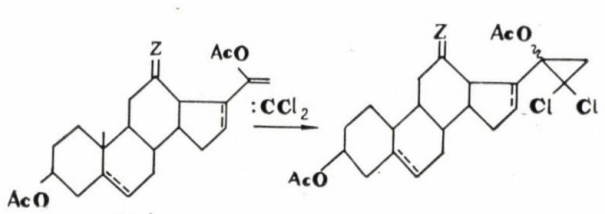
În 1962—1963 s-a realizat pentru prima dată adiţia diclorcarbenei la dublele legături ale steroidelor [47—49]. Ca şi în alte cazuri [4—8], s-a constatat că reactivitatea : CCl_2 este mult mai scăzută faţă de aceea a difluorcarbenei, ceea ce în cazul acesta probabil este determinat nu numai de stabilitatea mai mare a : CCl_2, ci şi de factori sterici. S-a stabilit că Δ^5-, $\Delta^{3,5}$- şi $\Delta^{5,16}$-steroidele cu o grupă metil în poziţia 10β nu adiţionează : CCl_2 la Δ^5-dubla legătură, spre deosebire de $\Delta^{3,5}$-19-norsteroide pentru care această adiţie are loc uşor. Aceste observaţii indică apropierea carbenei de molecula steroidei din partea suprafeţei β- în cazul Δ^5-adiţiei. Δ^3-Adiţia la $\Delta^{3,5}$-diene decurge uşor, fiind vorba probabil despre α-adiţie. Astfel, steroida (VI) în cazul $R = \beta{-}CH_3$ adiţionează : CCl_2 numai în poziţia 3,4, iar în cazul R=H — numai în poziţia 5,6 [48]. În acelaşi timp alţi autori [49] au găsit că 3-benzoxipregna-3,5-dien-20-ona adiţionează : CCl_2 atît în poziţia 3,4 cît şi în 5,6.



(VI) (VII)

Δ^2-Steroidele, de exemplu, acetatul de Δ^2-androsten-17β-ol, adiţionează : CCl_2 probabil din partea suprafeţei α, formîndu-se în cazul amintit un singur izomer (VII), în timp ce cu : CF_2 se formează doi izomeri corespunzînd adiţiei atît în poziţia α cît şi în β [48].

S-a realizat de asemenea adiţia : CCl_2 în poziţia 20, 21 a unor enolacetaţi steroidici [49]. Astfel, compuşii (VIII *a*,*b*,*c*,)



(VIII) (IX)

a: $\Delta^{5,16,20}$, $Z = H_2$

b: 5α, $\Delta^{16,20}$, $Z = O$

c: $\Delta^{5,20}$, $Z = H_2$

dau cu : CCl_2 compuşii respectivi (IX *a*, *b*, *c*,) sub formă de amestecuri de epimeri în poziţia 20.

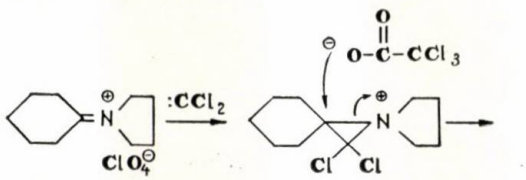
În domeniul combinaţiilor organice ale siliciului s-a studiat reacţia diclorcarbenei cu vinil- şi alilsilani şi siloxani [50]. S-a găsit că viteza de reacţie cu derivaţii vinilici respectivi este de circa 25 de ori mai mică, iar cu derivaţii alilici de 2—5 ori mai mare decît viteza de adiţie a : CCl_2 la heptena-1.

Diclorcarbena generată prin piroliza cloroformului în prezenţa olefinelor dă naştere la olefine clorurate cu un atom de carbon suplimentar. În felul acesta, izobutena şi propilena formează 3-clorizopren şi cloropren respectiv, iar ciclohexena — un amestec de toluen şi cicloheptatrienă [51]. Este probabil că în aceste reacţii iniţial are loc adiţia : CCl_2 la dubla legătură, urmată de izomerizare cu eliminare de acid clorhidric; astfel, din propilenă se obţine ca produs secundar 1,1-diclor-2-metilciclopropanul, care prin piroliză se transformă în cloropren, iar transformarea diclornorcaranului în cicloheptatrienă şi toluen este bine cunoscută [5].

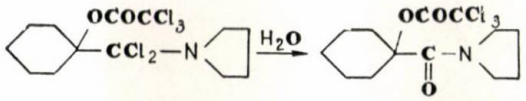
S-a continuat studiul adiției :CCl_2 la dubla legătură C=N. Astfel [52], bazele Schiff $PhCH{=}NC_6H_4X$ formează cu :CCl_2 compușii de tipul (X), care sub acțiunea apei se transformă în derivați amidici (XI, X=*p*-Cl sau *p*-OC_2H_5):

$$Ph-\underset{\underset{(X)}{\text{|}\quad\quad\text{|}}}{CH-N(C_6H_4X)-CCl_2} \xrightarrow{H_2O} \underset{(XI)}{PhCHClC(O)NHC_6H_4X}$$

Percloratul de 1-ciclohexenil-*N*-pirolidiniu (XII) cu triclor-acetat de sodiu duce la produsul (XIII), presupunîndu-se următorul mecanism [52].



(XII)



(XIII)

Uneori, adiția :CCl_2 la dubla legătură concurează totuși cu inserția în legătura C—H. Astfel [53], în reacția :CCl_2 cu 2,5-dihidrofuran se obține un amestec de 2-diclormetil-2,5-dihidrofuran și 6,6-diclor-3-oxabiciclo-[3,1,0]-hexan. Raportul dintre aceste produse este de 1:1,88 cînd se lucrează la 0°C și de 1:1,12 — la 110°C, ceea ce înseamnă că selectivitatea adiției :CCl_2 la dubla legătură scade cu ridicarea temperaturii.

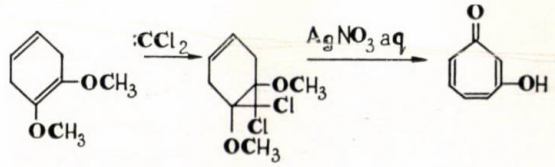
Lărgiri de cicluri

Lărgirea unor cicluri cu ajutorul diclorcarbenei are loc fie prin obținerea unor produse de adiție la dubla legătură destul de stabile, care suferă transpoziția respectivă (cu sau fără eliminare de acid clorhidric) numai în condiții speciale de tratare ulterioară, fie prin formarea unor produse de adiție nestabile — uneori chiar neizolabile, ci doar presupuse — , care trec ușor în compuși cu ciclul lărgit.

Ca exemple pentru prima variantă se pot cita:

Sinteza 3,5-cicloheptadienonei — intermediar în sinteza troponei și tropolonelor—greu accesibile pe altă cale, prin reacția :CCl_2 cu 1-etoxiciclohexenă [54]; produsul de adiție, 1-etoxi-7,7-diclornorcaranul, se transformă prin încălzire în chinolină în etoxi-1,3,5-cicloheptatrienă, care prin hidroliza cu acid clorhidric formează produsul dorit.

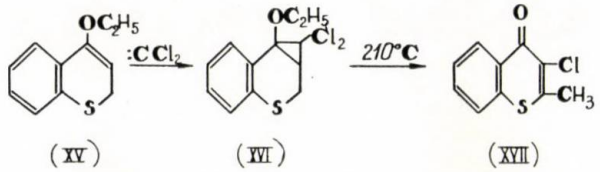
Obținerea derivaților troponei prin tratarea aducților din diclorcarbenă și 2,5-dihidroanisoli cu $AgNO_3$ apos [55], de exemplu:



(XIV)

Această transformare nu a reușit cu aductul 2,5-dihidroanisolului cu :CCl_2, dar a reușit în cazul folosirii :CBr_2. Spre deosebire de (XIV), care nu adiționează :CCl_2 decît la dubla legătură substituită, 2,3-dihidroanisolul adiționează :CCl_2 mai puțin selectiv; aproximativ 20% din produs rezultă din adiția la dubla legătură nesubstituită; celălalt izomer se transformă în troponă la refluxare cu acid clorhidric în metanol.

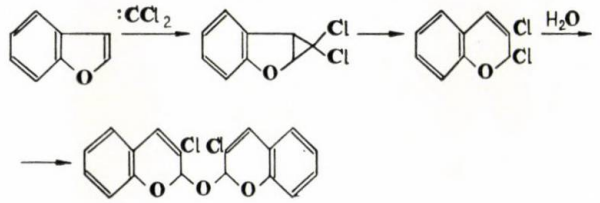
O excepție de la această categorie de reacții o formează adiția :CCl_2 la compusul (XV). Deși aductul diclorciclopropanic (XVI) format este stabil, la încălzirea sa în chinolină la 210°C



(XV) (XVI) (XVII)

el suferă o transformare, care nu duce însă la un produs cu ciclul lărgit, ci la tiocromona (XVII) [56].

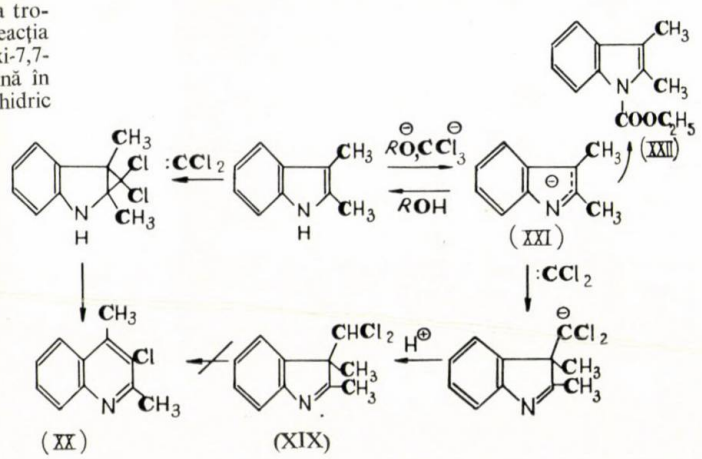
În reacția diclorcarbenei cu benzofuranul [57] izolarea produsului de adiție nu a reușit; după tratarea amestecului de reacție cu apă s-a izolat exclusiv produsul (XVIII). Se presupune următoarea schemă de formare a acestuia:



(XVIII)

Benzotiofenul nu reacționează nici cu :CCl_2 luat în exces, ceea ce confirmă caracterul lui mai puțin nucleofil în comparație cu benzofuranul.

De asemenea, nu s-a putut izola produsul de adiție din: CCl_2 și 2,3-dimetilindol [58—60]. Studiindu-se mecanismul formării concomitente a produselor (XIX) și (XX) din 2,3-dimetilindol cu cloroform și etilat de sodiu sau alte surse de: CCl_2, s-a arătat că transformarea (XIX)→(XX), presupusă anterior, nu are loc în realitate și că acești compuși nu se formează dintr-un intermediar comun. Participarea diclorcarbenei în formarea compușilor (XIX) și (XX) s-a demonstrat prin aceea că aceste substanțe se obțin din 2,3-dimetilindol cu diferite surse de :CCl_2, precum și prin faptul că randamentul în acești compuși scade de 10 ori cînd se lucrează în prezență de ciclohexenă — acceptor clasic de :CCl_2. S-a propus următorul mecanism al acestei reacții [58]:

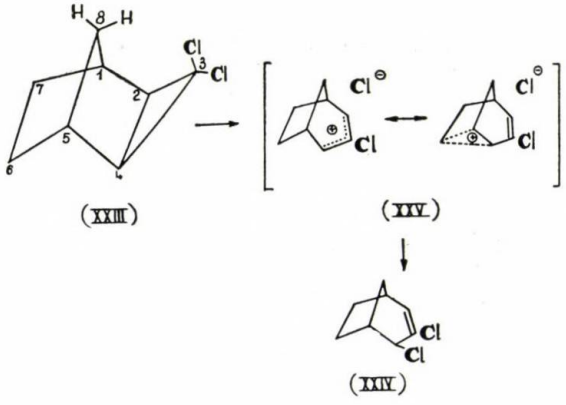


(XX) (XIX)

Formarea anionului (XXI) prin extragerea unui proton de către bazele puternice prezente în mediu se confirmă prin faptul că ponderea 3H-indolului (XIX) în amestec cu (XX) crește cu bazicitatea agenților folosiți pentru generarea: CCl_2. Anionul (XXI) are un caracter ambident; atacul electrofil al carbenei are loc numai în poziția 3, iar în cazul generării carbenei din triclor-acetat de etil (XXI) concurează cu $RO^{\ominus}$ în reacția de scindare a

esterului, ceea ce duce la formarea *N*-carbetoxiindolului (XXII). 1,2,3-Trimetilindol reacţionează cu: CCl_2 în mod asemănător, formîndu-se 3-diclormetil-1,3-dimetil-2-metilenindolina şi 3-clor-1,2-dihidro-1,4-dimetil-2-metilenchinolina [61]. 3-Metilindolul formează numai 3-clor-4-metilchinolină şi, în prezenţa tricloracetatului de etil, 1-carbetoxi-3-metilindol. Faptul că nu se formează un analog al (XIX) sugerează că lipsa metilului în poziţia 2 atenuează în aşa măsură caracterul nucleofil al poziţiei 3 încît anionul de tip (XXI) nu mai poate concura cu anionul *terţ*-$BuO^{\ominus}$ în reacţia cu diclorcarbena. 1,3-Dimetilindolul nu reacţionează cu: CCl_2 [61].

Deosebit de interesante sînt studiile recente privind reacţia dihalocarbenelor cu biciclo-[2,2,1]-heptena şi biciclo-[2,2,1]-heptadiena [62—66]. Prima reacţionează cu: CCl_2 ducînd la un aduct (XXIII) atît de nestabil încît unii autori nici n-au reuşit să-l izoleze [63, 66], obţinînd numai produsul izomerizat (XXIV). În cazul adiţiei de: CBr_2 izolarea aductului de tip (XXIII) nu a reuşit de loc [62, 64]:

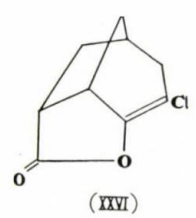


(XXIII) (XXV) (XXIV)

Nestabilitatea (XXIII) se explică prin tensiunea considerabilă din moleculă, determinată pe de o parte prin prezenţa unui inel ciclohexanic în formă de baie cu tensiunea mărită din cauza inelului ciclopropanic, iar pe de altă parte prin faptul că între atomul *cis*-Cl din poziţia 3 şi *sin*-H din poziţia 8 există o repulsie puternică, ceea ce s-a demonstrat cu ajutorul modelelor moleculare. Cu toate acestea adiţia: CCl_2 la biciclohepteană are loc numai în sensul obţinerii unui derivat exo — cazul general pentru biciclohepteană — formîndu-se un produs în care voluminoasa grupă CCl_2 se află în dreptul punţii metilenice, şi nu al celei etilenice de dimensiuni mai mari, cum s-ar întîmpla în cazul unei endo-adiţii. Se presupune că mecanismul transpoziţiei (XXIII) → (XXIV) constă din formarea unei perechi de ioni, de exemplu (XXV); acest punct de vedere este sprijinit de rezultatele studiilor cinetice [64, 65].

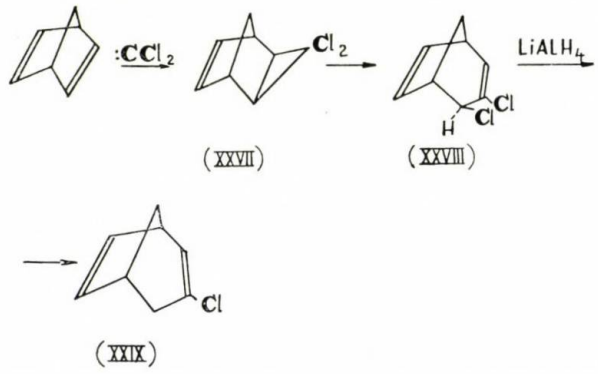
Structura (XXIV), care este singurul izomer format în reacţia de transpoziţie, s-a confirmat prin analiza spectrelor infraroşii şi de rezonanţă magnetică nucleară, precum şi prin comportarea sa chimică. De exemplu, clorul în poziţia 4, care se găseşte în exo, este reactiv atît în reacţiile S_N2, cît şi în S_N1, ceea ce dovedeşte poziţia lui alilică; celălalt atom de clor este inert în concordanţă cu poziţia vinilică. S-au realizat şi alte transformări ale (XXIV), ducînd la produse cunoscute [63—66].

Endo-5-carbometoxibiciclohepteną formează cu: CCl_2 un amestec constînd probabil din 1,2- şi 2,3-diclor-6-carbometoxibiciclo-[3,2,1]-octenă-1. Hidroliza acestui amestec cu nitrat de argint apos sau metanolic duce la lactona (XXVI) [63]:



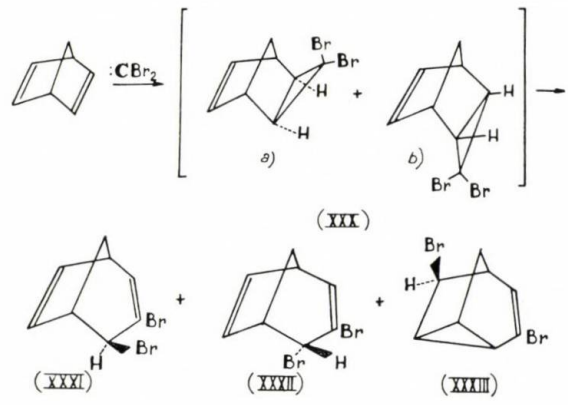
(XXVI)

Şi mai complicat decurge reacţia dihalocarbenelor cu biciclo-[2,2,1]- heptadiena [64, 65]. În cazul diclorcarbenei s-a obţinut cu randament scăzut un amestec de cel puţin şase produse, decelate prin cromatografie în fază gazoasă; probabil este vorba de un amestec de izomeri care nu se pot separa prin distilare (întregul amestec distilă între 70 şi 85°C la 4,4—4,5 mm col. Hg). Predomină compusul (XXVII), care a putut să fie obţinut cu puritatea de numai 90%. Structura acestuia a fost confirmată prin transformarea lui în compusul (XXVIII) la păstrare; acesta din urmă, sub acţiunea hidrurii de litiu-aluminiu, trece uşor în combinaţia (XXIX), ceea ce dovedeşte poziţia alilică a unuia dintre atomii de clor. Spectrul de rezonanţă magnetică nucleară, de asemenea, confirmă structura (XXVII) [65]:



(XXVII) (XXVIII) (XXIX)

Rezultate mai amănunţite s-au obţinut în cercetarea reacţiei biciclohepteną cu dibromcarbena [64]. Aici, ca şi în cazul biciclohepteną, nu au reuşit izolarea aductului (XXX) şi nici detectarea lui, cu ajutorul spectrelor infraroşii şi de rezonanţă magnetică nucleară, în amestecul de reacţie, cu toate că acesta nu a fost încălzit peste temperatura camerei. Amestecul de reacţie constă din izomerii (XXXI, XXXII şi XXXIII) în proporţie de 83:11:6. Compuşii (XXXI) şi (XXXII) sînt epimeri



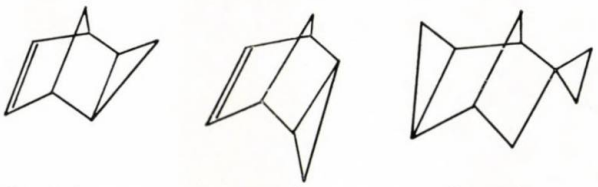
(XXX)

(XXXI) (XXXII) (XXXIII)

care se deosebesc doar prin poziţia spaţială a bromului alilic. La încălzire sau păstrare îndelungată compuşii (XXXI) şi (XXXII) se izomerizează în (XXXIII), dar (XXXI) nu suferă epimerizare în (XXXII). Aceste observaţii sugerează formarea intermediară în reacţia biciclohepteną cu: CBr_2 a compuşilor (XXX, *a* şi *b*) care suferă o transpoziţie stereospecifică în (XXXI), respectiv (XXXII). Exo-adiţia: CBr_2 la biciclohepteną ar fi în cazul acesta de opt ori mai favorizată decît endo-adiţia.

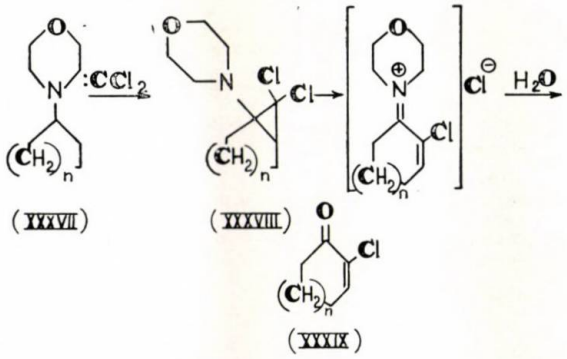
Faptul că instabilitatea accentuată a produselor de adiţie a dihalocarbenelor la biciclohepteną şi biciclohepteną depinde de prezenţa în moleculele respective a unor grupe voluminoase ca CCl_2 şi CBr_2 este confirmat prin comportarea biciclohepteną dienei în reacţii cu transfer de metilenă [67]. În cazul acesta s-au izolat exo- şi endo-monoaducţii (XXXIV şi XXXV) în proporţie de 5,7:1, alături de o cantitate mică de produse neidentificate. Aceşti aducţi pot fi distilaţi la temperatura de 130°C fără izomerizare. S-a obţinut şi un bis-aduct. De asemenea,

a fost realizată sinteza produsului (XXXVI) prin reacția de transfer de metilenă la 5-metilenbiciclo-[2,2,1]-heptenă-2 [67].



(XXXIV) (XXXV) (XXXVI)

Un alt exemplu care demonstrează dependența stabilității aducților diclorcarbenei la dubla legătură de gradul de tensiune în moleculă este reacția $:CCl_2$ cu unele enamine [68]. Astfel, derivatul ciclohexenei (XXXVII, $n=2$) dă cu randament ridicat un produs de adiție (XXXVIII, $n=2$) stabil, care doar prin încălzire la 120—130°C duce la α-clorcetona (XXXIX, $n=2$), probabil conform schemei:



(XXXVII) (XXXVIII)

(XXXIX)

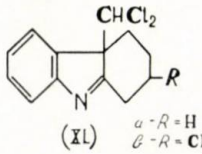
În aceleași condiții, din derivatul (XXXVII, $n=1$) al ciclopentenei nu s-a putut izola aductul de tip XXXVIII, din reacție rezultînd direct produsul (XXXIX, $n=1$), probabil printr-un mecanism identic cu cel indicat mai sus.

Reacții de inserție

Reacțiile de inserție sînt mult mai puțin caracteristice pentru $:CCl_2$ decît pentru carbenele mai active. De exemplu, recent s-a constatat că, spre deosebire de $:CH_2$, care formează cu CF_3J compuși de inserție ca CF_3CH_2J și $CF_3CH_2CH_2J$, diclorcarbena nu reacționează cu CF_3J [69]. Totuși, în cîteva cazuri s-au realizat asemenea reacții.

Astfel, F i e l d s [70] a reușit să introducă grupa CCl_2 în legătura C—H din catenele alifatice ale unor hidrocarburi alchilaromatice. Din etilbenzen, cumen și *p*-diizopropilbenzen el a obținut $C_6H_5CH(CHCl_2)CH_3$, $C_6H_5C(CH_3)_2CHCl_2$ și e-$(CH_3)_2CHC_6H_4C(CH_3)_2CHCl_2$ respectiv, iar din tetralină și difenilmetan — 1-diclormetiltetralină și 1,1-difenil-2,2-dicloretan. Se vede că în aceste cazuri inserția are loc în legătura C—H la carbonul din poziția α față de nucleul aromatic.

Cunoscuta reacție de formare a produselor (XL, *a* și *b*) din 1,2,3,4-tetrahidrocarbazol sau 2-metilderivatul său, cloroform și etilat de sodiu, este considerată în prezent ca o inserție de $:CCl_2$ în legătura C—H [60].

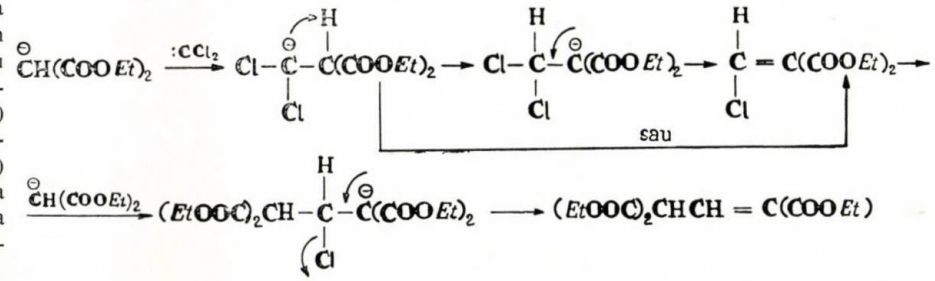


(XL) *a* - R = H; *b* - R = CH_3

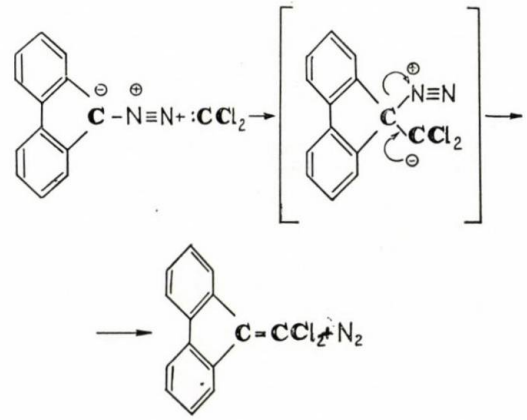
Pentru prima oară a fost descrisă reacția de inserție a $:CCl_2$ în legătura C—Hg, care este sensibilă la atacul agenților electrofili [71]. Din $:CCl_2$ și combinații organomercurice cu formula generală $RR'CHHgCHRR'$ s-au obținut produse de inserție $RR'CHCCl_2HgCHRR'$ (XLI), care la temperaturi ridicate se descompun formînd $RR'C=CHCl$ și $RR'CHHgCl$. Combinațiile (XLI) pot fi distilate în cazul $R=R'=H$ sau CH_3, dar se descompun la încălzire chiar sub temperatura de fierbere în cazul $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$ sau $R=H$, $R'=n\text{-}C_3H_7$ [71].

Diferite reacții

K r a p c h o și colaboratorii [18, 72, 73] au studiat mecanismul reacțiilor derivaților sodați ai esterilor dietilmalonic și dietilmetilmalonic cu cloroform și baze, demonstrînd că inițial are loc adiția $:CCl_2$ la carbanion, urmată eventual de eliminarea ionului Cl^- și reacția olefinei formate cu un alt carbanion, de exemplu:



Recent s-a descoperit reacția carbenelor cu diazoalcani [10, 74] și ilide [75]. În aceste cazuri are loc un atac electrofil al carbenei, de exemplu $:CCl_2$, asupra unui atom de carbon nucleofil. Astfel, difenildiazometanul cu $:CCl_2$ formează 1,1-diclor-2,2-difeniletilena, iar diazofluorenul—diclormetilenfluorenul (XLII), probabil conform mecanismului arătat în schemă [74]:

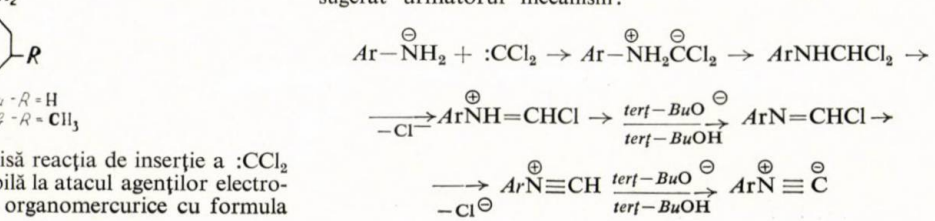


S-a stabilit că reactivitățile difenildiazometanului și tetrametiletilenei față de diclorcarbenă sînt aproximativ egale.

Produsul (XLII) s-a obținut, de asemenea, din $:CCl_2$ și trifenilfosfoniu-fluorenilidă sau dimetilsulfoniu-fluorenilidă [75].

Cu ajutorul diclorcarbenei s-a realizat dezoxigenarea *N*-oxidului de piridină [76]. Deoarece în produsele de reacție s-a găsit, în afară de piridină, dimetilcarbonat, se consideră că *N*-oxidul cu $:CCl_2$ formează piridină și fosgen, care reacționează cu metilatul de sodiu folosit pentru generarea carbenei.

După cum s-a stabilit de curînd, reacția îndeobște cunoscută de formare a izonitrililor din amine primare și cloroform în prezența de baze, de asemenea, decurge cu apariția intermediară de $:CCl_2$ [77, 78]. Pentru aminele aromatice studiate s-a sugerat următorul mecanism:



zonitrilii se pot obţine şi folosind tricloracetatul de sodiu ca sursă de diclorcarbenă [78].

Obţinerea *N,N*-dibutiltioformamidei din dibutilamină, cloroform şi metilat de sodiu în prezenţă de hidrogen sulfurat decurge probabil printr-un mecanism analog celui menţionat [79].

Concepţiile rezultate din cercetarea dihalocarbenelor au pătruns în ultimul timp şi în domeniul combinaţiilor organometalice. Astfel, de exemplu, s-a presupus că eteraţii triclorgermaniului pot servi ca sursă de :$GeCl_2$—un analog al diclorcarbenei [80—82].

Concluzii

Amploarea lucrărilor consacrate chimiei carbenelor, şi în special a diclorcarbenei, în ultimii ani şi succesele obţinute în acest domeniu, atît în ceea ce priveşte sinteza unor substanţe noi, adesea greu accesibile pe alte căi, cît şi în privinţa elucidării mecanismelor unor reacţii bine cunoscute, demonstrează importanţa cercetărilor în această direcţie.

Avînd în vedere şi faptul că diclorcarbena este uşor accesibilă, se poate spune cu siguranţă că importanţa acestei ramuri noi a chimiei organice va creşte şi pe mai departe ducînd la noi realizări sintetice şi teoretice, croindu-şi într-un viitor poate nu prea îndepărtat un drum şi spre procesele industriale.

Bibliografie

1. Geuther, A. În: Lieb. Ann. **123**, 1862, p. 121.
2. Hine, J. În: J. Amer. Chem. Soc., **72**, nr 6, 1950, p. 2 438.
3. Doering, W. şi Hoffmann, A. K. În: J. Amer. Chem. Soc. **76**, nr. 12, 1954, p. 6 162.
4. Parham, W. E. şi Schweizer, E. E. Organic Reactions, Ed. John Wiley & Sons. Inc., **13**, London, 1963, p. 55.
5. Chinoporos, E. În: Chem. Revs. **63**, nr. 3, 1963, p. 235.
6. Beets, M. G. J. În: Chim. Ind. **89**, nr. 6, iun. 1963, p. 667 şi **90**, nr. 1, ian. 1963, p. 44
7. Miginiac, Ph. În: Bull. Soc. Chim. France, nr. 10, 1962, p. 2 000.
8. Kirmse, W. În: Angew. Chem. **73**, nr. 5, 1961, p. 161.
9. Viehe, H. G. şi Valange, P. În: Chem. Ber., **96**, nr. 2, febr. 1963, p. 420.
10. Reimlinger, H. În: Chem. Ber., **97**, nr. 2, febr. 1964, p. 339.
11. Parham, W. E. şi Loew, F. C. În: J. Org. Chem., **23**, nr. 11, noiemb. 1958, p. 1 705.
12. Ioan, V., Badea, F., Ciorănescu, E. şi Neniţescu, C. D. În: Angew. Chem. **72**, nr. 12, iun. 1960, p. 416.
13. Badea, F. şi Neniţescu, C. D. În: Angew. Chem., **72**, nr. 12, iun. 1960, p. 415.
14. Wagner, W. M. În: Proc. Chem. Soc., nr. 8, 1959, p, 229.
15. Wagner, W. M., Kloosterziel, H. şi Bickel. A. F. În: Rec. trav. chim. **81**, nr. 11, 1962, p. 925.
16. Wagner, W. M., Kloosterziel, H. şi Bickel, A.F. În: Rec. trav. chim. **81**, nr. 11, 1962, p. 933.
17. Wagner, W. M., Kloosterziel, H., van der Ven, S. şi Bickel, A. F. În: Rec. trav. chim. **81**, nr. 11, 1962, p. 947.
18. Krapcho, A. P. şi Huyffer, P.S. În: J. Org. Chem., **28**, nr. 10, oct. 1963, p. 2 904.
19. Kadaba, P. K. şi Edwards, J. O. În: J. Org. Chem., **25**, nr. 8, aug. 1960, p. 1 431.
20. Grant. F. W. şi Cassie, W. B. În: J. Org. Chem., **25**, nr. 8. aug. 1960, p. 1 433.
21. Farah, B. S. şi Horensky, S. În: J. Org. Chem., **28**, nr. 9, sept. 1963, 2 494.
22. Seyferth, D., Minasz, R. J., Burlitch, J. M. Treiber, A.J.H, şi Dowd, S.R. În: J. Org. Chem., **28**, nr 4. apr. 1963, p. 1 163.
23. Seyferth, D., Burlitch, J. M. şi Heeren, J. K. În: J. Org. Chem., **27**, nr. 4, apr. 1962, p. 491.
24. Reutov, O. A. şi Lovţova, A. N. În: Dokladi Akad. Nauk SSSR, **139**, nr. 3, 1961, p. 622.
25. Moore, W. R., Krikorian, S. E. şi La Prade, J. E. În: J. Org. Chem., **28**, nr. 5, mai 1963, p. 1 404.
26. Fields, E. K. şi Meyerson, J. În: J. Org. Chem., **28**, nr. 7, iul. 1963, p. 1 915.
27. Cudlin, J. şi Chvalovsky, V. În: Coll. Czech. chem. Commun., **27**, nr. 7, iul. 1962, p. 1 658.
28. Komrsova, H. şi Farkas, J. În: Coll. Czech. chem. Commun., **25**, nr. 7, iul. 1960, p. 1 977.
29. Doering, W. E. şi Henderson, W. A. În: J. Amer. Chem. Soc., **80**, nr. 20, 1958, p. 5 274.
30. Seyferth, D. şi Burlitch, J. M. În: J. Amer. Chem. Soc., **84**, nr. 9, **1962**, p. 1 757.
31. Köbrich, G., Flory, K. şi Drischel, W. În: Angew. Chem., **76**, nr. 12, iun. 1964, p. 536.
32. Seyferth, D., Eisert, M. A. şi Todd, L. J. În: J. Amer. Chem. Soc., **86**, nr. 1, ian. 1964, p. 121.
33. Schoellkopf, U. şi Hilbert, P. În: Angew. Chem., **74**, nr. 12, iun. 1962, p. 431.
34. Nefiodov, O. M. şi Ivaşenko, A. A. În: Dokl. Akad. Nauk SSSR., **156**, nr. 4, 1964, p. 884.
35. Neniţescu, C. D. Chimie organică, ed. V, Editură tehnică, Bucureşti, **1**, 1960, p. 352.
36. Kenney, H. E., Komanovsky, D., Cook, L. L. şi Wrigley, A. N. În: J. Amer. Oil Chem. Soc., **41**, nr. 1, ian. 1964, p. 82.
37. Nefiodov, O. M., Noviţkaia, N. N. şi Petrov, A. D. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **152**, nr. 3, 1963, p. 629.
38. Graham, J. D. şi Rogers, M. T. În: J. Amer. Chem. Soc., **84**, nr. 11, 1962, p. 2 249.
39. Sugawara, S. În: Nippon Nogei Kagaku Kaishi, **35**, 1961, p. 786; C. A. **60**, nr. 5, 1964, p. 5 373 *g*.
40. Skell, P. S. şi Garner, A. J. În: J. Amer. Chem. Soc., **78**, nr. 20, 1956, p. 5 430.
41. Williamson, K. L., Lanford, C. A. şi Nicholson, C. R. În. J. Amer. Chem. Soc., **86**, nr. 5, 1964, p. 762.
42. Diakonov, I. A., Nizovkina. T. V. şi Kornilova, T. A. În: J. obşc. him., **32**, nr. 2, febr. 1962, p. 664.
43. Diakonov, I. A. şi Danilkina, L. P. În: J. obş. him., **322**, nr. 3, mart. 1962, p. 1 008 şi **34**, nr. 3, mart. 1964, p. 738.
44. Nefiodov, O. M., Manakov, M. N. şi Ivaşenko, A. A. În: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Him. Nauk, nr. 7, iul. 1962, p. 1 242.
45. Fieser, L. F. şi Sachs, D. H. În. J. Org. Chem., **29**, nr. 5, mai 1964, p. 1 113.
46. Fray, G. I. În: J. Chem. Soc., nr. 8, aug. 1963, p. 4 284.
47. Knox, L. H., Velarde, E., Berger, S. M. şi Cuadriello, D. H. În: Chem. and Ind., nr. 19, 1962, p. 860.
48. Knox, L. H., Velarde, E., Berger, S. M. şi Cuadriello, D. H. În: J. Amer. Chem. Soc., **85**, nr. 12, 1963, p. 1 851.
49. Cook, C. E. şi Wall, M. E. În: Chem. and Ind., nr. 49, 1963, p. 1 927.
50. Cudlin, J. şi Chvalovsky, J. În: Coll. Czech. chem. Commun., **28**, nr. 11, noiemb. 1963, p. 3 088.
51. Engelsma, J. W. şi van Helden, R. Brevet R.F.G. 1144261, 28. 02. 1963; C. A., **59**, nr. 6, 1963, p. 6 275 *h*.
52. Cook, A. G. şi Fields, E. K. În: J. Org. Chem. **27**, nr. 10, oct. **1962**, p. 3 686.
53. Anderson, J. C. şi Reese, C. B. În: Chem. and Ind., nr. 15, 1963, p. 575.
54. Parham, W. E., Soeder, R. W. şi Dodson, R. M. În: J. Amer. Chem. Soc., **84**, nr. 9, 1962, p. 755.
55. Birch, A. J. şi Graves, J.M.H. În: Proc. Chem. Soc., nr. 8, 1962, p. 282.
56. Parham, W. E. şi Bhavsar, M. D. În: J. Org. Chem., **29**, nr. 6, iun. 1964, p. 1 575.
57. Parham, W. E., Fritz, Ch. G., Soeder, R. W. şi Dodson, R. M. În: J. Org. Chem., **28**, nr. 2, febr. 1963, p. 577.
58. Rees, C. W. şi Smithen, C. E. În: J. Chem. Soc., nr. 3, mart. 1964, p. 928.
59. Rees, C. W. şi Smithen, C. E. În: Chem. and Ind., nr. 23, 1962, p. 1 022.
60. Robinson, B. În: Tetrahedron Letters, nr. 4, 1962, p. 139.
61. Rees, C. W. şi Smithen, C. E. În: J. Chem. Soc., nr. 3, mart. 1964, p. 938.
62. Jefford, C. W. În: Proc. Chem. Soc., nr. 2, 1963, p. 64.
63. Ghosez, L. şi Laroche, P. În:, Proc. Chem. Soc., nr. 2, 1963, p. 90.
64. Moore, W. R., Moser, W. R. şi La Prade, J. E. În: J. Org. Chem., **28**, nr. 9, sept. 1963, p. 2 200.
65. De Selms, R. C. şi Combs, Ch. M. În: J. Org. Chem., **28**, nr. 9, sept. 1963, p. 2 206.
66. Bergmann, E. În: J. Org. Chem., **28**, nr. 9, sept. 1963, p. 2 210.
67. Simmons, H. E., Blanchard, E. P. şi Smith, R. D. În: J. Amer. Chem. Soc., **86**, nr. 7, 1964, p. 1 347.
68. Ohno, M. În: Tetrahedron Letters, nr. **25**, 1963, p. 1 753.
69. Hudlicky, M. şi Konig, În: J., Coll. Czech. chem. Commun, **28**, nr. 10, oct. 1963, p. 2 824.
70. Fields, E. K. În: J. Amer. Chem. Soc., **84**, nr. 7, 1962, p. 1 744.
71. Landgrebe, J. A. şi Mathis, R. D. În: J. Amer. Chem. Soc., **86**, nr. 3, 1964, p. 524.
72. Krapcho, A. P. În: J. Org. Chem., **27**, nr. 7, iul. 1962, p. 2 375.
73. Krapcho, A. P., Huyffer, P. S. şi Starer, I. În: J. Org. Chem., **27**, nr. 9, sept. 1962, p. 3 096.
74. Reimlinger, H. În: Angew. Chem., **74**, nr. 4, febr. **1962**, p. 153.
75. Oda, R., Ito, Y. şi Okano, M. În: Tetrahedron Letters, nr. 1, 1964, p. 7.
76. Schweizer, E. E. şi O'Neill, G. J. În: J. Org. Chem., **28**, nr. 9, sept. 1963, p. 2 460.
77. Shingaki, T. şi Takebayashi, M. În: Bull. Chem. Soc. Jap., **36**, nr. 5, 1963, p. 617.
78. Krapcho, A. P. În: J. Org. Chem. **27**, nr. 3, mart. 1962, p. 1 089.
79. Walter, W. şi Maerten, G. În: Angew. Chem., **73**, nr. 23, dec. 1961, p. 755.
80. Nefiodov, O. M. şi Kolesnikov, S. P. În: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Him. Nauk, nr. 11, 1963, p. 2 068.
81. Nefiodov, O. M., Kolesnikov, S. P. şi Seicenko, V. I. În: Angew. Chem., **76**, nr. 11, iun. 1964, p. 498.
82. Nefiodov, O. M., Kolesnikov, S. P., Haceaturov, A. S. şi Petrov, A. D. În: Dokl. Akad. Nauk SSSR., **154**, nr. 6, 1964, p. 1 389.

Melania Ghips, D. Săndulescu, J. Herşcovici,
Victoria Fieroiu, C. Sfinţescu, şi Nuţi Fruchter

METODE DE DOCUMENTARE ÎN CERCETAREA CHIMICĂ TEHNICO-ŞTIINŢIFICĂ

Creşterea continuă a importanţei cercetării ştiinţifice şi tehnico-ştiinţifice pentru dezvoltarea tehnică a dus la publicarea unui număr din ce în ce mai mare de lucrări. Acestea constituie astăzi un volum impresionant de material documentar, care nu mai poate fi cuprins de cercetătorii interesaţi, chiar şi într-un domeniu restrîns de specialitate, decît cu ajutorul unor metode sistematice de documentare.

Pentru a cunoaşte realizările obţinute, şi a evita cheltuirea de forţe pentru lucrări rezolvate în altă parte, pentru a realiza un schimb de idei şi de metode care este factor creator în cercetare, cercetătorul trebuie să fie bine informat şi cît mai repede posibil.

Dar, în afară de informarea generală asupra noutăţilor, asupra ideilor în circulaţie, cercetătorul trebuie să facă în domeniul cercetat o investigaţie aprofundată, care se obişnuieşte a se numi documentare.

În cercetarea chimică tehnico-ştiinţifică documentarea este necesară nu numai la început, ci în fiecare fază a cercetării. Chiar presupunînd că colectivul de cercetare are, în domeniul în care este specializat, un vast ansamblu de cunoştinţe, faţă de ritmul actual în care să desfăşoară cercetarea pe plan mondial, pentru a nu propune în final un procedeu învechit, el este obligat a se ţine continuu la curent cu progresele realizate, cu cercetările întreprinse de alte colective, cu noile metode de lucru practicate, cu noile probleme teoretice dezbătute, cu aspectul economic al aplicării procedeelor propuse.

Documentarea implică o cercetare sistematică, de la general la particular şi specific şi trecerea în revistă a tuturor informaţiilor accesibile în domeniul respectiv.

Pentru ca munca de documentare să se desfăşoare sistematic, trebuie îndeplinite următoarele trei operaţii preliminare:

1. Tema de cercetare să se analizeze atent, defalcîndu-se pe elementele ei componente, evident la începutul unei cercetări atît cît permite cunoaşterea temei de către colectiv.

2. Să se treacă în revistă sursele de documentare care stau la dispoziţie pentru culegerea informaţiei. În acest scop se pot formula următoarele întrebări: ce fel de documente sînt necesare şi unde pot fi ele găsite ? ce valoare de informare au documentele respective ? în ce ordine trebuie consultate ?

3. Să se creeze un sistem de stocare şi clasificare a informaţiei culese în care informaţia să stea în evidenţă astfel încît să fie uşor de regăsit.

★

1. Analizarea temei va permite cercetătorului să stabilească (provizoriu) aspectele sub care trebuie urmărită cercetarea şi să întocmească o schemă de clasificare privind elementele ce trebuie strînse, fazele cronologice ale cercetării şi planul de desfăşurare a lucrării. Prin această analiză se scot în lumină şi diversele domenii în care se pot găsi informaţiile documentare utile şi, de asemenea, se creează cadrul pentru aranjarea noţiunilor culese la locul corespunzător în ansamblul de noţiuni care formează tema de cercetare.

Defalcarea temei pe elementele componente reprezintă formularea întrebărilor care sînt de elucidat pentru rezolvarea cercetării. De exemplu, pentru o temă de cercetare de metalurgie neferoasă, să zicem un metal de înaltă puritate, problema va trebui defalcată cel puţin pe cîteva capitole, iar pentru fiecare dintre acestea vor trebui elucidate diferite aspecte (tabela 1).

Tabela 1

DEFALCAREA UNEI TEME DE CERCETARE PE CAPITOLE ŞI ASPECTE

Sectorul: metalurgie neferoasă
Tema: metal de înaltă puritate

Capitole	*Aspecte de elucidat pentru fiecare capitol*
— Materia primă (metalul tehnic) caracterizare, impurităţi.	— Istoricul problemei.
— Metodele de atac al materiei prime şi de separare a impurităţilor pe cale chimică.	— Date statistice, economice. — Variantele metodelor.
— Metodele fizice de purificare avansată (a metalelor în general şi în particular a metalului cercetat).	— Aparatura, rezistenţa materialelor, coroziunea.
— Metodele de decelare şi dozare a impurităţilor, de determinare a purităţii.	— Evaluarea rezultatelor.
— Caracterizarea produselor obţinute.	— Nocivitatea, măsurile de protecţie.

2. Întrebările enunţate duc la a doua operaţie preliminară, căutarea surselor de documentare necesare.

Din punctul de vedere al naturii publicaţiilor şi luînd drept criteriu pe de o parte sistematizarea materialului publicat, iar pe de altă parte noutatea lui, sursele de informare de care se dispune în prezent pentru cercetarea chimică pot fi împărţite în mai multe grupe (tabela 2).

Tabela 2

GRUPAREA SURSELOR DE INFORMARE

— Publicaţii care conţin tot materialul cunoscut la data întocmirii publicaţiei: (1—3 ani, uneori 10 ani, înainte de data tipăririi), sistematizat:
  — cărţi (tratate, manuale, monografii, serii de tratate sau monografii);
  — compilări de date sub formă de tabele;
  — enciclopedii, dicţionare, lexicoane.
— Publicaţii care conţin ultimele informaţii, în general încă nesistematizate sau referindu-se la aspecte parţiale ale problemei:
  — periodice (reviste, buletine, comunicări, anale, jurnale);
  — brevete;
  — dări de seamă de la conferinţe, simpozioane;
  — dizertaţii.
— Publicaţii care conţin o compilare periodică şi sistematică a ultimelor informaţii sub formă de semnalare bibliografică sau de rezumat, fără apreciere critică:
  — bibliografii periodice;
  — reviste de referate, abstracte;
  — publicaţii oficiale de apariţie a brevetelor;
  — treceri în revistă, caiete de noutăţi.
  — Publicaţii cu scop comercial sau administrativ:
  — cataloage şi prospecte ale producătorilor;
  — liste de preţuri;
  — anunţuri şi reclame din reviste;
  — ghiduri de biblioteci, cataloage de clasificare zecimală.

* Comunicare prezentată la Sesiunea a VI-a de comunicări ştiinţifice ICECHIM, Bucureşti, aprilie 1964.

În fiecare dintre aceste categorii, cunoştinţele comunicate pot fi:

— de nivel ştiinţific-teoretic;
— de nivel tehnico-ştiinţific-aplicativ;
— de nivel mediu (tehnic), de aplicare descriptivă.

Categoriile de publicaţii menţionate aduc în cercetare următoarele *valori de informaţie:*

Enciclopediile (sau *dicţionarele* sau *lexicoanele*) sînt necesare pentru cercetare la stabilirea *primelor noţiuni* într-o problemă dată, pentru situarea problemei în ansamblul cunoştinţelor, pentru lămurirea legăturilor ei cu alte noţiuni. Ele sînt necesare deci la pornirea documentaţiei pentru cercetare, dar sînt utile şi pe parcursul acesteia, de cîte ori se naşte o nouă întrebare.

Tabelele de date şi caracteristici sînt utile atît la începerea documentării, pentru *stabilirea constantelor* materiilor prime, produselor intermediare şi eventual şi a celor finale, cît şi pe parcursul cercetării, pentru comparaţii şi precizări.

Tratatele de tipul « Beilsteins Handbuch der organischen Chemie » sau « Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie » sau « Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie », culegeri sistematizate ale tuturor informaţiilor disponibile la o anumită dată, sînt cele care servesc la *adîncirea* primelor noţiuni atît la pornirea documentării cît şi pe parcursul ei; sînt necesare pentru precizări şi clarificări, pentru relaţii cu alţi compuşi, derivaţi etc., dar se situează cronologic în urma celor mai noi informaţii. Nivelul este de obicei ştiinţific.

Tratatele de tipul seriilor « Organic reactions », « Comprehensive Inorganic Chemistry » etc. grupează în diferite moduri de sistematizare *informaţii mai noi* asupra reacţiilor în curs de cercetare sau în curs de dezvoltare industrială; ele cuprind de multe ori discuţii critice asupra mai multor tipuri de reacţie, indicaţii de randamente, metode de lucru şi sînt o sursă bună de adîncire a cunoştinţelor.

Monografiile sau *seriile de monografii* de specialitate sînt izvorul cel mai amplu al informaţiei într-o problemă specifică; ele servesc pe tot parcursul desfăşurării cercetării, în fiecare fază fiind adîncit un alt aspect.

Unele monografii pot fi, însă, depăşite de cercetările efectuate într-un timp foarte scurt de la apariţie, ca de exemplu « Compuşii organometalici » de C o a t e s din anul 1956 şi în parte şi ediţia a doua din anul 1960, şi, de asemenea, cartea cu acelaşi nume de Z e i s s, 1960. De aceea, o dată cunoscută în adîncime problema, trebuie ţinute la zi cunoştinţele prin consultarea continuă a publicaţiilor periodice şi a brevetelor.

În *reviste*, *buletine*, *comunicări*, problema este de obicei tratată sub unul sau cîteva din aspectele sale, nu epuizează subiectul, dar prezintă o propunere nouă teoretică sau un nou detaliu practic de lucru, sau un nou punct de vedere, uneori însoţit de o discuţie critică, dar de multe ori sub formă primară.

În *brevete*, pe lîngă foarte numeroase propuneri, uneori fără finalitate practică sau teoretică, putem ajunge totuşi la informaţia cea mai nouă privind noi idei, noi tehnici, la prima expunere în public a unor probleme dezbătute în cercuri închise.

În probleme de cea mai mare actualitate, ca de exemplu răşinile epoxidice, polipropilena, diversele tipuri de noi coloranţi şi pigmenţi organici şi multe altele, prima expunere a teoriei şi practicii procedeului a fost făcută în brevetele respective.

În cercetarea sistematică a literaturii tehnice şi ştiinţifice, în formarea bibliografiei exhaustive necesare la pornirea cercetării un preţios ajutor aduce *literatura de scurte informări*, adică *revistele de referate abstracte*.

Literatura de scurte informări mai poate da un impuls unei idei încă vagi, poate arăta direcţia unor preocupări, poate dirija pornirea unei investigaţii.

Pentru cercetările tehnico-ştiinţifice avînd drept scop crearea de noi produse, o informaţie utilă privind caracteristicile cerute, forma prezentării, aplicaţiile încercate, se găseşte în *prospectele* producătorilor de mărfuri similare, în broşurile privind aplicarea lor la consumatori, de multe ori în *reclame*. Aceste surse de informaţii nu sînt utile numai pentru produsul finit, ci şi pentru materia primă, produse intermediare, adjuvanţi, aparatură, metode de determinare şi control.

O foarte bună sursă de informare este *participarea personală* a specialistului la consfătuiri, conferinţe, simpozioane. În afară de faptul că poate nota propuneri, metode, expresii inedite şi care de multe ori se publică numai în rezumat şi după un timp îndelungat, există posibilitatea ca prin discuţii să se clarifice puncte obscure care au preocupat deopotrivă pe mai mulţi participanţi.

Tot atît de fructuos mai poate fi contactul direct între specialiştii institutelor de cercetări prin schimb de experienţă, schimb de publicaţii interne (Trudî, Sbornik, buletine etc.) şi scrisori personale.

★

Ordinea în care trebuie consultate sursele de informaţie se evidenţiază prin întocmirea unei scheme generale a mersului unei documentări sistematice.

Sistemul de progresare a documentării constă în următoarele faze succesive:

— situarea problemei în ansamblul de cunoştinţe;
— precizarea cunoştinţelor în adîncime;
— aducerea cunoştinţelor la stadiul mondial actual.

Pentru strîngerea materialului documentar se propune schema din tabela 3.

Tabela 3

SCHEMA DE DOCUMENTARE

Faza de documentare	*Materialul de consultat*
a) pentru situarea problemei în ansamblul cunoştinţelor;	dicţionare, lexicoane, enciclopedii; tratate, prospecte;
b) pentru adîncirea problemei;	tratate, monografii, prospecte;
c) pentru epuizarea informaţiei în timp şi în spaţiu:	
c_1) bibliografia exhaustivă;	reviste de referate;
c_2) consultarea originalelor;	periodice, brevete, monografii;
d) pentru aducerea la zi a informaţiei.	periodice curente, brevete noi, prospecte.

★

Sursele arătate reprezintă o mare bogăţie de informaţii care se multiplică continuu prin noile aporturi ale cercetării [1, 3—6, 8—10, 20, 21].

În ultimii ani au apărut zeci de reviste noi; numai în domeniul materialelor plastice, de exemplu, şi numai în limbile de circulaţie mare au apărut circa 20 de titluri noi în anii 1960—1963.

În S.U.A. s-a calculat că dacă un chimist care cunoaşte circa 30 de limbi ar începe să citească de la 1 ianuarie toate lucrările apărute în domeniul său, în ritmul de patru articole pe oră şi timp de 40 de ore pe săptămînă, atunci către sfîrşitul anului el ar ajunge să fi citit maximum a zecea parte din materialul publicat într-un an [3] (adică circa 8 300 de articole).

Neurmărirea însă completă a lucrărilor efectuate, a ideilor emise, a rezultatelor obţinute poate duce prin repetări la o cheltuială inutilă de forţe creatoare, la pierderi de timp şi în final la scăderea ritmului progresului tehnic şi ştiinţific.

Pe de altă parte, de multe ori, informaţia necesară este descrisă de mai multe ori sub aspecte diferite sau ea se află într-un noian de alte informaţii de puţină valoare pentru specialist.

Se discută serios specializarea cît mai îngustă a informaţiei. În Anglia s-a propus chiar editarea separată a articolelor, în loc de aceea a revistelor obişnuite şi difuzarea lor directă la specialişti [21]. Aici există, însă, inconvenientul pierderii contactului cu informaţiile generale sau înrudite.

Pentru limitarea hazardului ce poate introduce alegerea arbitrară a documentaţiei şi cu scopul de a răspîndi sistematic şi rapid informaţia ştiinţifică şi tehnică pe specialităţi, au fost create diferite sisteme de comunicare succintă sau condensată, toate bazate pe culegerea informaţiei de către *alte forţe* decît cercetătorul [7, 20, 21].

Aceste sisteme s-ar putea clasa astfel:

— Crearea de centre specializate în recoltarea, prelucrarea şi difuzarea informaţiei *celei mai recente* prin: revistele de referate-abstracte; culegeri de noutăţi-progrese.

Astfel de centre sînt de exemplu VINITI — U.R.S.S., Chemical Abstracts Service — S.U.A., dotate cu o organizaţie puternică, personal numeros (mii de documentarişti) şi maşini.

— Crearea de colective de specialişti pentru compilarea şi redactarea unor culegeri *complete* de informaţii într-o problemă specifică dată prin: tratate în serie, tabele, progrese, treceri în revistă, unele periodice specializate. Astfel de colective sînt acelea pentru redactarea Beilstein, Gmelin, Houben-Weyl etc.

— Crearea de servicii de documentare în instituţii, institute, întreprinderi.

Primele două sisteme au fost menţionate la revistele de referate şi tratatele în serie şi s-a arătat aportul lor în documentarea pentru cercetare. S-a arătat, de asemenea, că cea mai nouă informare este dată de articolele din publicaţiile periodice şi de brevete; revistele de referate au o întîrziere de 6 luni la 2 ani în semnalarea acestora. Aici intervine deci al treilea sistem de culegere a informaţiei, serviciul de documentare.

Modelul general al serviciului de documentare cuprinde personal calificat şi specializat, care cunoaşte problemele diferitelor colective şi le procură rapid cea mai nouă informare.

Noua informare cuprinde atît procurarea de material documentar, adică achiziţionarea de cărţi şi alte materiale, abonarea la reviste, dar mai ales citirea sistematică a literaturii periodice şi semnalarea rapidă pe probleme, teme, subteme a informaţiei găsite.

Sarcina de parcurgere a literaturii tehnice şi semnalarea pe probleme specifice a creat un nou tip de inginer: documentaristul. El trebuie să aibă o bază solidă de cunoştinţe, pentru cuprinderea relaţiilor şi înţelegerea problemelor ce trebuie semnalate. O înţelegere mai profundă, în cazul documentaristului pentru cercetări tehnico-ştiinţifice, o dă practica de laborator sau de uzină avută anterior, pe lîngă baza de cunoştinţe. De asemenea, este absolut necesară cunoaşterea temeinică a cel puţin două limbi străine.

Documentaristul trebuie să stea în contact continuu cu colectivul ce serveşte, să ştie ce probleme îl preocupă, ce soluţii caută.

Pe lîngă informaţiile privind teoria şi tehnica sintezelor sau procedeelor de prelucrare, documentaristul semnalează informaţiile privind metodele analitice, fizice şi chimice, soluţiile de proiectare sau construcţie, ştirile tehnico-economice privind capacităţi, preţuri, rentabilităţi, producători, apariţia de noi cărţi, informaţiile privind conferinţe internaţionale, simpozioane etc.

În ceea ce priveşte ciclul de informare prin serviciul de documentare în comparaţie cu acel obţinut prin revistele de referate, menţionăm următoarele:

— revistele din ţările de democraţie populară, intrînd în institut sau întreprindere la 15—20 de zile de la publicare, semnalările documentare ajung în secţie la 30—40 de zile de la publicare.

— revistele din ţările occidentale, intrînd în institut în mod foarte variat, între 15 şi 20 de zile şi 2 luni de la publicare, uneori chiar 3—4 luni, semnalările variază şi ele în acelaşi fel.

Ţinînd seama că revistele de referate cele mai rapide reuşesc să publice informaţiile la 5—6 luni după apariţia originalului şi că şi aceste reviste intră în institut cu o întîrziere de 1—3 luni faţă de data publicării, rezultă că serviciul de documentare reprezintă (în cazul cel mai favorabil privind intrarea revistelor de referate) încă un avans de circa 6 luni.

Ajutată de sistemele de informare menţionate, munca de documentare de fond se realizează de către cercetători.

Culegerea informaţiei în cercetare poate avea două aspecte:

— selecţionarea tuturor documentelor conţinînd o informaţie specifică într-o problemă dată;

— corelarea datelor sau observaţiilor similare pentru stabilirea generalizărilor care să ducă la adoptarea unei căi de acţiune — la o decizie.

În primul caz, se strînge tot materialul informativ accesibil, mergînd de la noţiuni generale asupra problemei specifice la adîncirea cunoştinţelor, la epuizarea informaţiilor.

În al doilea caz se fac o sortare critică, o comparaţie, o alegere a procedeelor de urmat, în care intervin atît cunoştinţele acumulate cît şi ideile proprii izvorîte din comparaţii.

De obicei, în cercetarea tehnico-ştiinţifică aceste două procedee de folosire a informaţiei sînt utilizate ambele şi de obicei succesiv.

După documentarea generală (enciclopedii, tratate etc.), servind la definirea problemei, se lucrează la literatura de referate, şi pe baza ei la documentarea de fond. Pornind de la data ultimelor abstracte, se face aducerea la zi a documentaţiei prin cercetarea amănunţită a circa 15—20 reviste considerate ca cele mai potrivite. Aceste reviste sînt atît reviste de informare tehnico-ştiinţifică (Him. Prom., J. appl. Chem., Ind. Eng. Chem. etc.), cu caracter mai general, reviste de informare tehnico-economică (Chem. Eng. News, Chem. Week, Chem. Ztg. etc.) cît şi reviste cu caracter ştiinţific teoretic (J. obş. himii, DAN SSSR, JACS, J. Org. Chem., J. Chem. Soc. etc.).

În practica de cercetare au apărut pînă acum trei tipuri de probleme de cercetat:

a) *Furnizarea de informaţii* privind obţinerea unei anumite substanţe printr-un procedeu dat, într-o schemă tehnologică elaborată.

b) *Elaborarea schemei tehnologice* pentru obţinerea unei anumite substanţe, printr-un procedeu dat.

c) *Alegerea procedeului* şi *elaborarea tehnologiei* pentru o anumită substanţă, *eventual însăşi alegerea substanţei.*

Efortul de documentare este diferenţiat după tipul de problemă de rezolvat. În cazul *a* sînt necesare caracterizarea produsului, constantele fizice şi proprietăţile chimice ale substanţelor care intervin în proces, metodele de analiză şi, bineînţeles, o documentare generală sumară.

În cazul *b*, volumul de informaţii colectate este mai mare. Documentarea se limitează la procedeul indicat, pentru stabilirea economicităţii comparative servind datele din lucrările generale referitoare la celelalte căi. Lista de cuvinte-cheie se lărgeşte pe măsura desfăşurării documentării, intervenind tipul şi natura catalizatorilor, variantele tehnologice aplicate, informaţiile tehnico-economice.

Cazul *c* este cel mai complex, şi documentarea cuprinde de obicei mai multe faze. În prima fază se colectează informaţiile generale privind toate variantele posibile. Gradul de avansare al documentării trebuie să fie suficient ca pe baza informaţiilor colectate să se poată elabora scheme tehnologice preliminare. Analiza acestor scheme, din punctul de vedere al complexităţii, realizabilităţii, materiilor prime, caracteristicilor şi utilizărilor produsului finit, duce la adoptarea unei decizii. După adoptarea deciziei, este posibilă continuarea documentării de tip *b*. De exemplu, problema pusă este calea cea mai raţională de valorificare a acetonei în R.P.R. Documentarea în această problemă, cuprinzînd produşii care se pot obţine, schema obţinerii lor, caracteristicile şi domeniile de utilizare, soluţiile adoptate în alte ţări, trebuie să permită alegerea unei căi, de exemplu sinteza unor dizolvanţi superiori diacetonalcool, oxid de mesitil, metilizobutilcetonă [25].

Faza a doua a documentării, limitată la aceste substanţe, stă la baza pornirii studiului de laborator. În timpul cercetării de laborator şi pilot, documentarea se extinde în domenii noi, ca cinetica şi termochimia reacţiei de condensare aldolică, structura şi proprietăţile de suprafaţă ale catalizatorilor de un anume tip etc.

În perioada de documentare generală de acest tip sînt deosebit de utile investigaţii de laborator exploratorii, dificultăţile de sinteză, randamentele scăzute sau bune etc., aducînd argumente în plus pentru alegerea unei anumite căi de lucru.

3. Sistemul de aranjare şi stocare a informaţiei pentru regăsirea ei rapidă este o problemă care preocupă astăzi pe toată lumea; datorită acestei preocupări se introduc mereu mai mult sisteme mecanizate de clasificare şi consultare.

Dar chiar acolo unde nu se aplică sisteme mecanizate, se poate ajunge la o clasificare avantajoasă a informaţiei culese. Pentru aceasta principalul este de a fixa de la început un mod de indexare şi o ordine de notare a originii informaţiei. Cu această condiţie îndeplinită, în cercetare se aplică mai multe tipuri de clasificare şi stocare; se vor arăta două exemple de stocare atît a bibliografiei cît şi a informaţiei însăşi.

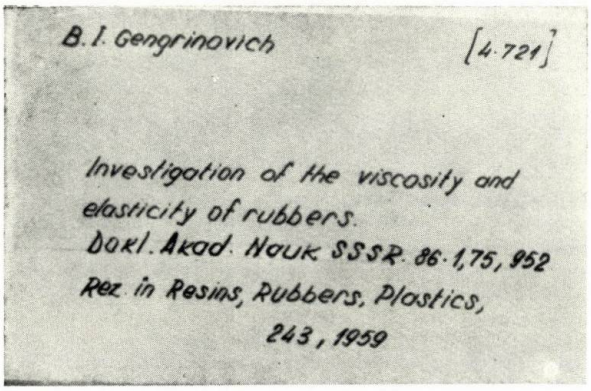
Conform primului exemplu, după etapa de strîngere a informaţiei, clasificarea se face după trei criterii:

— autor;
— revistă, sursă bibliografică;
— subiect.

Vor exista deci pentru informaţia colectată într-o problemă dată trei indexuri. Atît materialul strîns, cît şi clasificarea-indexarea se păstrează în caiete sau dosare. Fiecare informaţie capătă un indice compus dintr-un grup de litere (denumind pachetul de informaţii — caiet, dosar etc. — în care se găseşte) şi un număr. Astfel, luînd drept exemplu problema valorificării complexe a xilenilor, va exista un grup de caiete cu indice ATF (acid tereftalic), un altul cu indice AIF (acid izoftalic), DMT (dimetiltereftalat) etc.

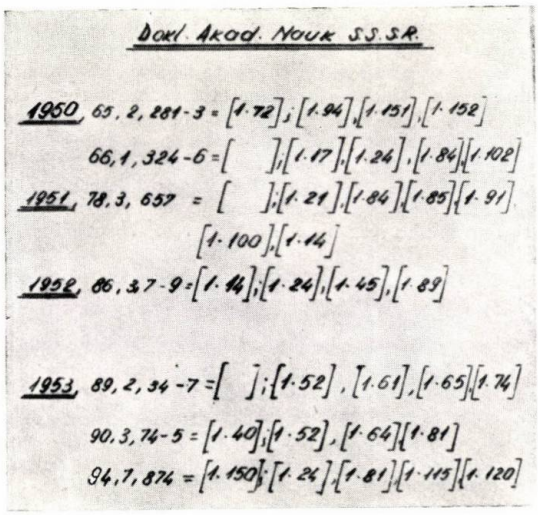
Dacă clasificarea pe autori şi reviste nu ridică probleme, cea pe subiecte este mai complicată.

De obicei, se redactează o listă de cuvinte-cheie, pe baza căreia se face clasificarea în caietul de indexare. Aceeaşi informaţie poate apărea la mai multe cuvinte-cheie. De exemplu, o informaţie notată ATF-II-31 apare la: oxidare *p*-xilen cu aer,


B. I. Gengrinovich [4.721]

Investigation of the viscosity and elasticity of rubbers.
Dokl. Akad. Nauk SSSR. 86. 1,75, 952
Rez. în Resins, Rubbers, Plastics, 243, 1959

Fig. 1. Fişă.


Dokl. Akad. Nauk SS.S.R.

1950, 65, 2, 281-3 = [1.72], [1.94], [1.151], [1.152]
66, 1, 324-6 = [ ], [1.17], [1.24], [1.84], [1.102]
1951, 78.3, 657 = [ ], [1.21], [1.84], [1.85], [1.91], [1.100], [1.14]
1952, 86, 37-9 = [1.14], [1.24], [1.45], [1.89]
1953, 89, 2, 34-7 = [ ], [1.52], [1.61], [1.65], [1.74]
90, 3, 74-5 = [1.40], [1.52], [1.64], [1.81]
94, 7, 874 = [1.150], [1.24], [1.81], [1.115], [1.120]

Fig. 2. Foaie de centralizator.

aparatură oxidare, aparatură separare. Lista de cuvinte-cheie cuprinde atît pe cele regăsite la orice problemă (producţie; unităţi; producători; utilizări etc.) cît şi cele specifice problemei în studiu (procedee A, B, C, materii prime a, b, c; metode de analiză pe produşi sau faze; catalizatori, cinetică etc.).

În index se vor găsi firme, producţia mondială, proprietăţi fizice, dar şi oxidarea *p*-xilen cu aer, oxidare cu oxigen, oxidare cu sulf, separare xilen, cu subpunctele cristalizare fracţionată, clatrare, extracţie etc.

Regăsirea unei informaţii prin acest mod de lucru este relativ uşoară; pe baza indexului de cuvinte-cheie se vede că, de exemplu, obţinerea acidului tereftalic din alcooli aromatici este descrisă la ATF—IV—14, ATF—IV—30, ATF—XIV—21 şi ATF—IX—35. Indexul de autori arată pentru autorii respectivi dacă lucrările citate nu se încadrează într-o serie mai generală, iar indexul de reviste arată pînă la ce dată s-a făcut documentarea şi deci de unde trebuie reluată.

Al doilea exemplu de clasificare şi stocare a informaţiei se bazează pe un sistem de fişe, importante fiind:

a) modul de întocmire a fişelor;
b) trecerea fişelor într-un centralizator;
c) trecerea lor în tabla de materii.

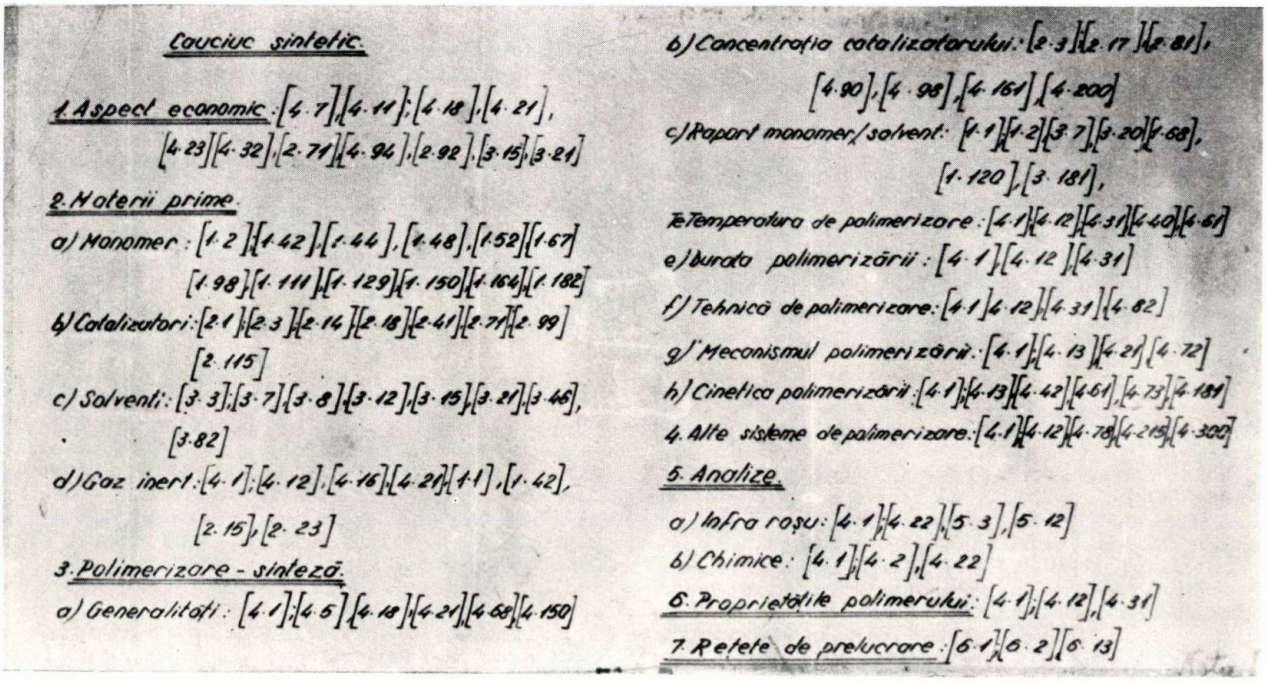
a) Prin fişă se înţelege atît semnalarea bibliografică cît şi materialul original extras sau tradus. Deci, o fişă poate fi o mică cartelă sau cîteva pagini. Fişa cuprinde următorul cap:

Autorul *Nr. fişei*
Titlul articolului în limba respectivă
Revista, vol., nr., p., an.
Rezumat în . . .

După cum s-a arătat la începutul articolului, într-o problemă specifică literatura se poate clasa pe capitole, de exemplu într-o problemă de materiale plastice sau elastomeri pe capitolele monomer, catalizatori, polimerizare etc., precum şi pe articole sau publicaţii complete, adică conţinînd informaţii despre toate aceste capitole. Aceste capitole vor primi arbitrar cîte un indice, de exemplu 1 — monomer, 2— catalizatori, 3 — polimerizare, 4 — articole complete etc.

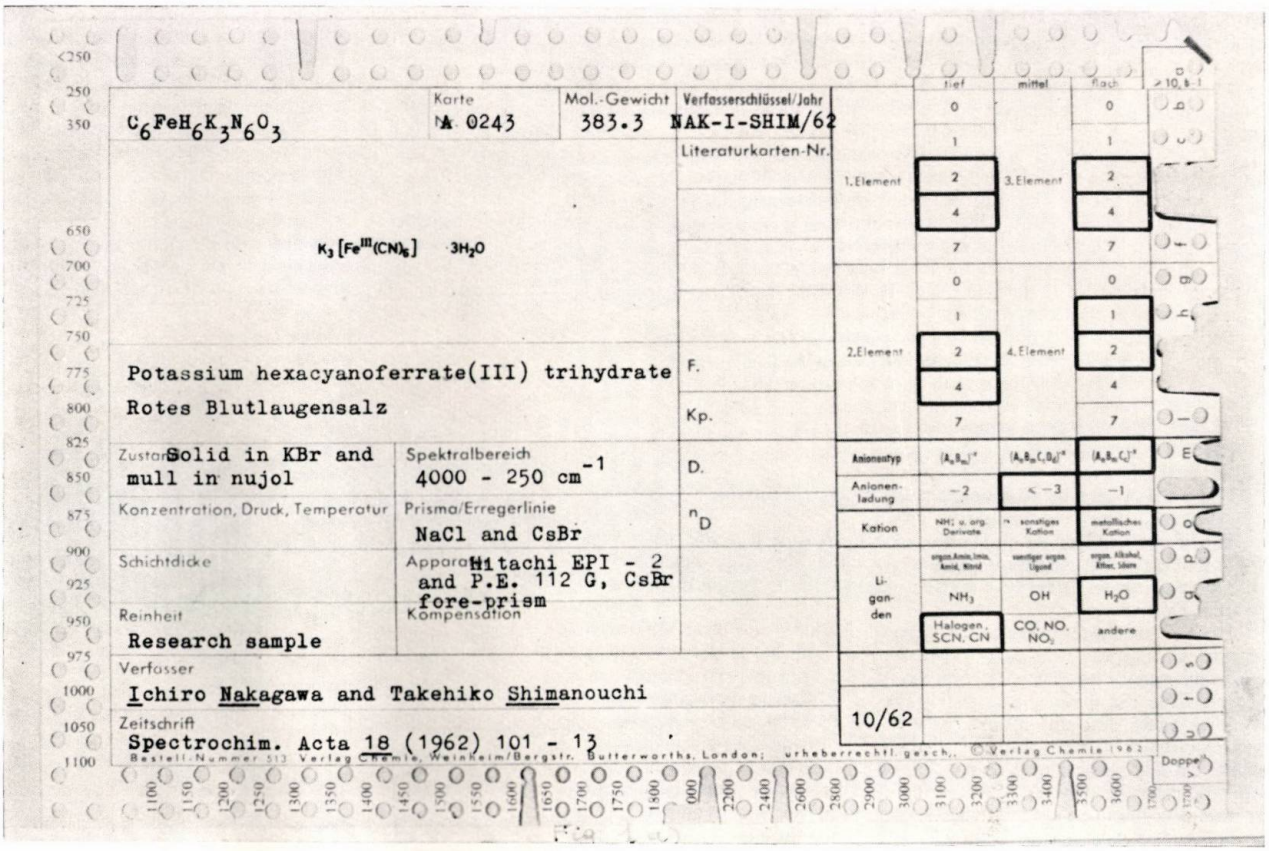
Acest indice va însoţi întotdeauna numărul propriu-zis al fişei, şi anume se scrie cu un punct înaintea numărului fişei, de exemplu: [4.721], (fig. 1). Fişele-cartele se clasează în sertare de fişier, fişele pe foi în dosare. Pe coperta fiecărui dosar care conţine un capitol se scrie ce reprezintă indicele.

b) Centralizatorul este alcătuit dintr-un dosar ce conţine o serie de foi pe care sînt trecute în ordinea alfabetică titlurile revistelor consultate; la litera *B* se intercalează un grup cu foi

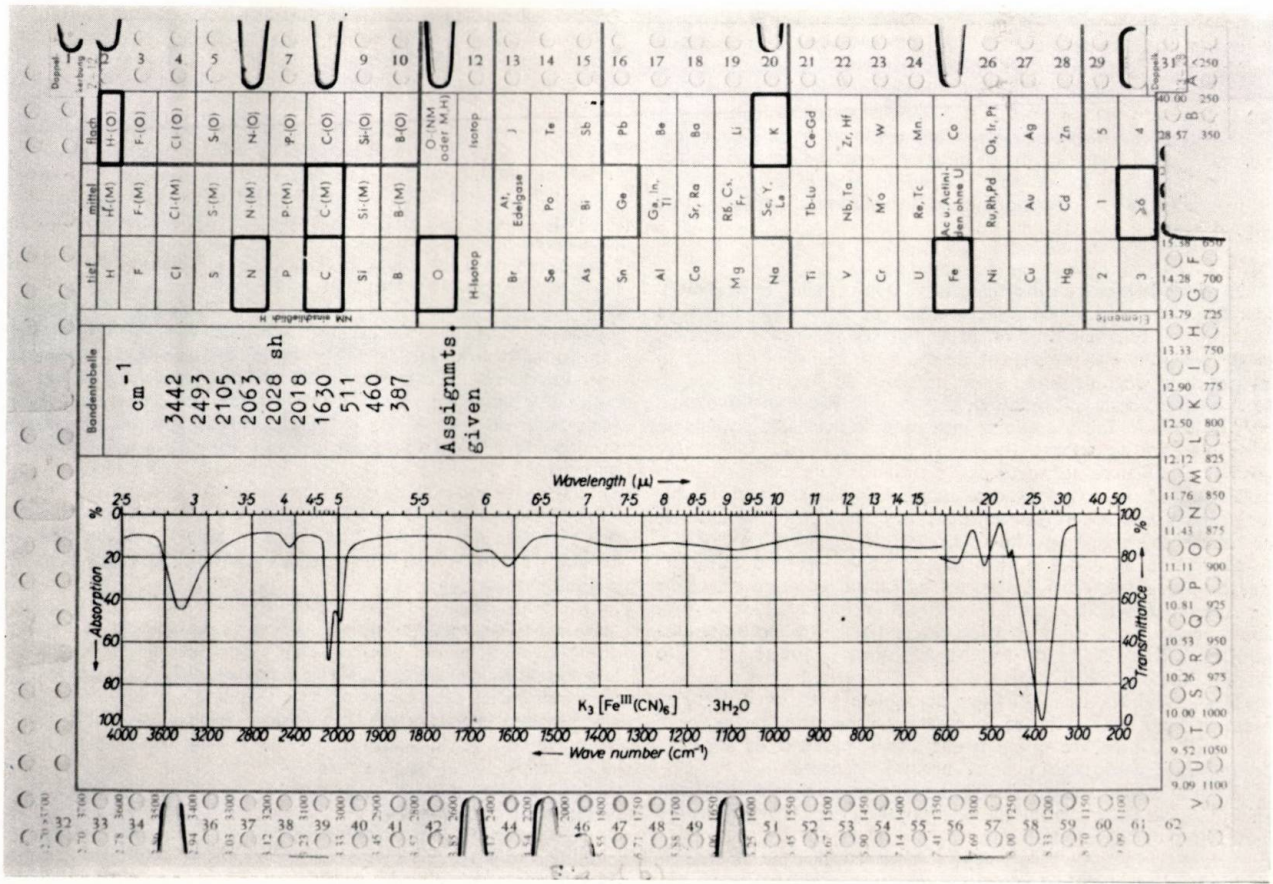

Cauciuc sintetic.

1. Aspect economic: [4.7], [4.11], [4.18], [4.21], [4.23], [4.32], [2.71], [4.94], [2.92], [3.15], [3.21]
2. Materii prime.
a) Monomer: [1.2], [1.42], [1.44], [1.48], [1.52], [1.67], [1.98], [1.111], [1.129], [1.150], [1.164], [1.182]
b) Catalizatori: [2.1], [2.3], [2.14], [2.18], [2.41], [2.71], [2.99], [2.115]
c) Solvenţi: [3.3], [3.7], [3.8], [3.12], [3.15], [3.27], [3.46], [3.82]
d) Gaz inert: [4.1], [4.12], [4.16], [4.21], [1.1], [1.42], [2.15], [2.23]
3. Polimerizare - sinteză.
a) Generalităţi: [4.1], [4.6], [4.18], [4.21], [4.68], [4.150]
b) Concentraţia catalizatorului: [2.3], [2.17], [2.81], [4.90], [4.98], [4.161], [4.200]
c) Raport monomer/solvent: [4.1], [1.2], [3.7], [3.20], [4.68], [1.120], [3.181],
Te Temperatura de polimerizare: [4.1], [4.12], [4.31], [4.40], [4.61]
e) Durata polimerizării: [4.1], [4.12], [4.31]
f) Tehnică de polimerizare: [4.1], [4.12], [4.31], [4.82]
g) Mecanismul polimerizării: [4.1], [4.13], [4.21], [4.72]
h) Cinetica polimerizării: [4.1], [4.13], [4.42], [4.61], [4.73], [4.184]
4. Alte sisteme de polimerizare: [4.1], [4.12], [4.78], [4.213], [4.300]
5. Analize.
a) Infraroşu: [4.1], [4.22], [5.3], [5.12]
b) Chimice: [4.1], [4.2], [4.22]
6. Proprietăţile polimerului: [4.1], [4.12], [4.31]
7. Reţete de prelucrare: [6.1], [6.2], [6.13]

Fig. 3. Tablă de materii.



a



b

Fig. 4. Cartelă DMS perforată pe margine:
a — fața: formula, denumirea substanței, bibliografia; *b* — verso: spectrul.

pentru brevete, la litera *C* — un grup de foi pentru cărți, congrese, conferințe, la litera *P* — prospecte, la *R* — referate, la *T* — traduceri etc., toate așezate în interiorul grupurilor în ordine alfabetică pe țări. Pe fiecare foaie sînt trecuți anii consultați, iar în dreptul acestora numărul revistei consultate și între paranteze numărul fișei ce cuprinde informația culeasă (fig. 2).

c) După centralizare, articolul este trecut în tabla de materii care cuprinde seria de capitole specifice pentru fiecare problemă.

În dreptul fiecărui capitol se trece în paranteză numărul fișei specifice. Deci, aceeași fișă poate fi trecută la mai multe capitole, în funcție de ceea ce tratează articolul.

La întocmirea memoriului de literatură sau a unor referate se merge la tabla de materii și cu ea la dosarele de literatură, pentru a extrage fișele capitolelor ce interesează (fig. 3).

Pentru urmărirea articolului original, cînd se găsește sau se primește o indicație bibliografică despre un articol care interesează, se consultă centralizatorul, și dacă nu există articolul scos i se face fișă și se trece în centralizator lăsînd prima paranteză goală, ceea ce indică lipsa articolului original; această paranteză se completează după citirea și copierea, traducerea sau rezumarea acestui articol.

Fișele articolelor ce trebuie citite se țin separat într-un dosar și în evidență pentru a fi scoase.

Este foarte util și un index pe autori, alcătuit din fișe tip documentare și care conține și numărul inițial dat fișei. Acest număr va înlesni găsirea imediată a articolului original în dosarul respectiv.

De foarte mare utilitate în cercetare sînt și tabelele de literatură comparative, care reprezintă o oglindă a întregii literaturi consultate într-o problemă dată și permit aprecieri comparative ale diverselor soluții. Ele se întocmesc pentru o anumită temă sau un anumit produs pe coloane cuprinzînd fiecare cîte un aspect: autori, producători, producție, materii prime, catalizatori, sisteme de reacție, condiții de lucru, proprietăți, metode de analiză, caracterizarea produsului finit etc. În aceste coloane se trece succesiv conținutul tuturor surselor de informație găsite prin documentarea făcută [26].

În domeniul analizelor fizico-chimice pe bază de spectrografie și cromatografie de gaze, pe lîngă documentarea făcută de colectiv din materialele de informare enumerate, un ajutor prețios aduc culegerile de spectre și date caracteristice pe substanțe sau produse, editate de colective specializate, pe fișe sau cartele de formate tip. Aceste culegeri au fiecare un sistem de clasificare prestabilit, printre care unele pe bază de cartele perforate pe margine conform unui cod, ceea ce permite selecționarea rapidă manuală sau cu mașini simple de sortare a tuturor cartelelor referindu-se la o anumită caracteristică (fig. 4 și 5).

★

În afară de aceste moduri de clasare a informației în probleme specifice unui colectiv de cercetare, sînt de menționat sistemele de clasare a informației pe un grup mare de probleme specifice, ca de exemplu într-un institut de cercetare complex sau într-o instituție de documentare, unde numărul de fișe poate atinge de la cîteva zeci de mii la cîteva sute de mii. Fișele bibliografice privind articole, brevete etc. se întocmesc în acest caz pe cartele și se clasează în sertare de fișier, drept bază de clasificare servind clasificarea zecimală sau un alt tip de clasificare pe o bază similară. În același mod se clasează fondul de cărți, traduceri, microfilme sau fotocopii, prospecte, care astfel constituie, de asemenea, o bibliografie în problemele specifice.

Dar dacă se caută o informație, fie ea despre tehnologie, despre caracteristici, despre aplicarea economică, prin consultarea manuală a unui fișier oricît de bine aranjat, a unui dosar pe problemă oricît de bine sistematizat, obținerea răspunsului cere timp destul de îndelungat, uneori minute, dar alte ori ore, uneori zile întregi.

Dacă pe baza cunoștințelor acumulate prin consultare și fișare, stocate sistematic, se formează o « memorie mecanică », răspunsul la întrebare poate fi dat într-o fracțiune de secundă de mașinile care manipulează această memorie.

Primul sistem de introducere a unei mecanizări în regăsirea informației se datorește statisticii (1890, H o l l e r i t h) și cuprinde fișele (sau cartelele) perforate.

Limitată un timp la operații statistice, utilizarea mașinilor cu fișe sau cartele perforate s-a introdus apoi în operațiile comerciale (contabile), luînd o mare dezvoltare, iar construcția mașinilor a înregistrat importante perfecționări.

Utilizarea pentru documentare a sistemelor cu fișe perforate a survenit ceva mai tîrziu (după 1945) și s-a dezvoltat în principal în R.F.G., unde s-au pus bazele terminologiei și codificării cartelelor perforate, prin anii 1950—1956, în special la Deutsche Gesellschaft für Dokumentation și în cadrul Soc. Max Planck la Gmelins Institut für anorganische Chemie [12].

În același timp cu studierea utilizării pentru documentare a cartelelor perforate, s-a încercat întrebuințarea benzilor de hîrtie perforate, apoi a benzilor magnetice și, de asemenea, a sistemelor fotografice.

În prezent, sînt în funcțiune mai multe sisteme de documentare prin mașini, iar alte sisteme, în experimentare. De exemplu, în U.R.S.S. la VINITI, la centre de documentare ale academiilor,

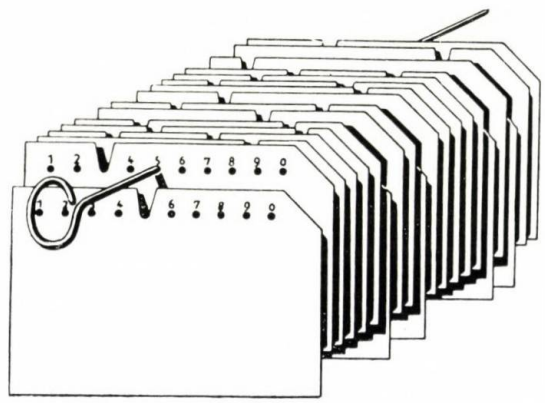


Fig. 5. Selecționarea cartelelor perforate pe margini cu ace.

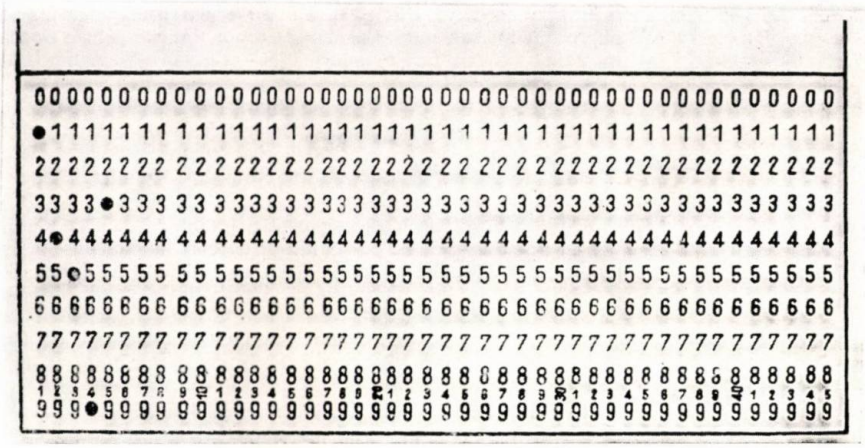
la birourile centrale de informații de pe lîngă sovnarhoz-uri (ȚBTI), se folosesc mașini cu memorie pentru stocarea și regăsirea informației bazate pe sisteme electrice și electronice, memoria fiind înregistrată fie pe cartele perforate, fie pe bandă. În S.U.A. există, de asemenea, în funcțiune în centre de documentare ale marilor instituții sau întreprinderi mașini cu cartele sau benzi perforate, manipulînd între 24 000 și 60 000 de fișe pe oră.

S-au descris mai amplu în literatura de specialitate încercările făcute la Central de documentare și comunicare a lui Western Reserve University, Cleveland, cu o instalație cu bandă magnetică care se află în funcțiune de circa trei ani. Această instalație lucrează pentru documentare în metalurgie (American Society for Metals) și culege o informație dintr-o bibliotecă înregistrată (în anul 1961) de 65 000 de documente în 18 milionimi de secundă [13], [16]. Un alt exemplu, citat la Conferința Internațională pentru Documentare în Chimie de la Milano, noiembrie 1961, este experiența făcută cu aparate de memorizare la Saint-Gobain în Franța, unde pe bază de cuvinte-cheie s-au înregistrat 80 000 de cartele privind chimia organică și materialele plastice, extrase din 10 000 de documente [15]. Metoda a dat, în final, după rezolvarea multor dificultăți, rezultate foarte satisfăcătoare privind atît viteza cît și precizia informației. Ambele experiențe continuă, « biblioteca » sau « memoria » îmbogățindu-se mereu cu noi documente (la W.R.U. circa 35 000 pe an). O altă experiență este în curs la Chemical Abstracts Service pentru informarea rapidă (în cîteva zile de la apariția originalului) în privința activității biologice a compușilor chimici [18].

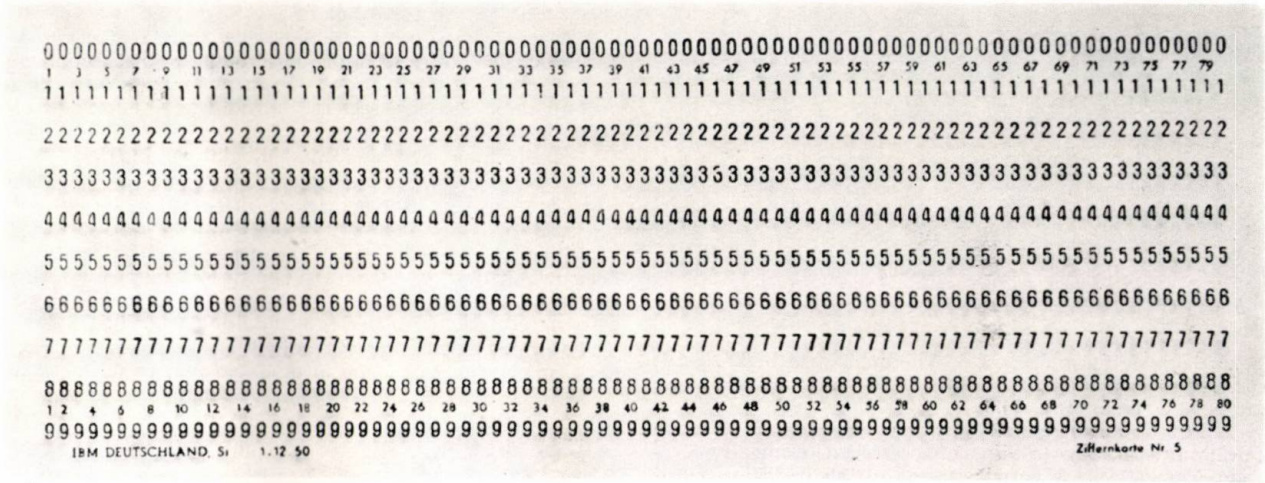
Metodele și dispozitivele care duc la reducerea timpului necesar pentru regăsirea informației se bazează toate pe o selecționare, adică pe excluderea redării unei părți a materialului disponibil în favoarea unei alte părți cu caracter specific. În cazul mașinilor, această selecționare se face pe baza unor semnale similare; informațiile trebuie deci să fie în prealabil prelucrate pentru a purta aceste semnale, adică ele trebuie traduse — codificate în limbajul mașinii.

Iată o descriere a cartelelor și benzilor perforate și a manipulării lor:

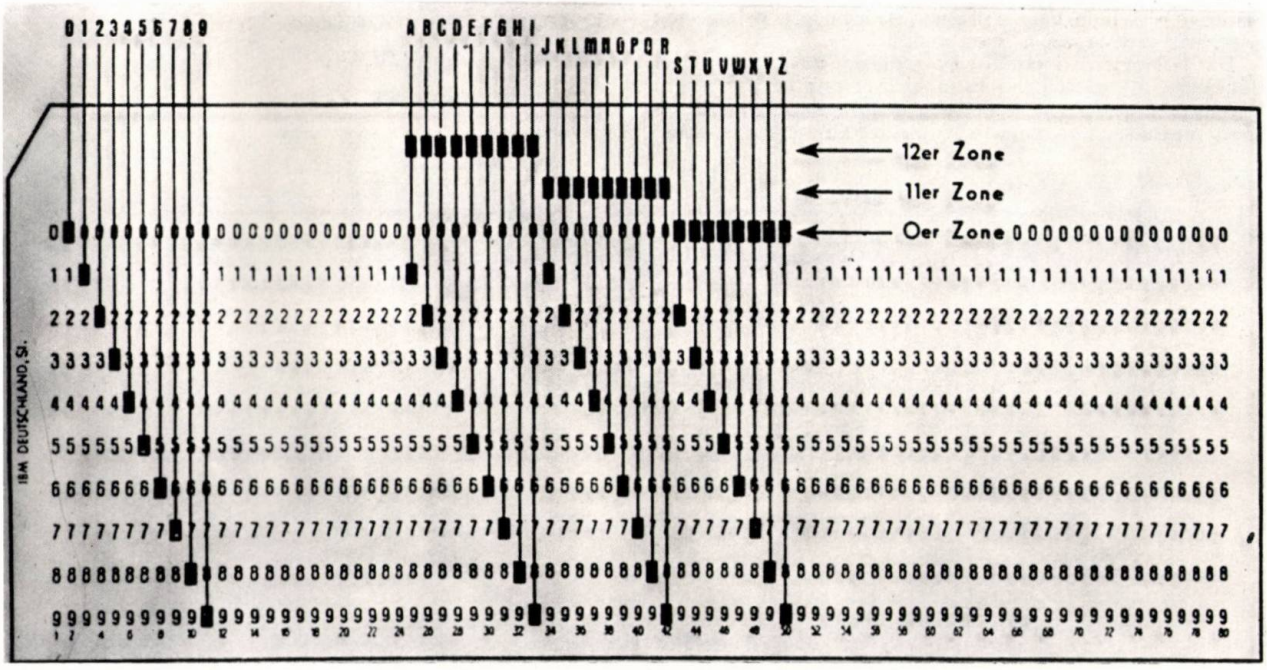
1. Cartela (sau fișa) este o bucată de carton de dimensiuni stabilite, pe care sînt tipărite cifre într-o anumită ordine; relațiile dintre aceste cifre se marchează prin perforare, și aranjamentul găurilor date formează codul. Un cod des utilizat este acela format din combinațiile cifrelor 0 la 9. O cartelă



a



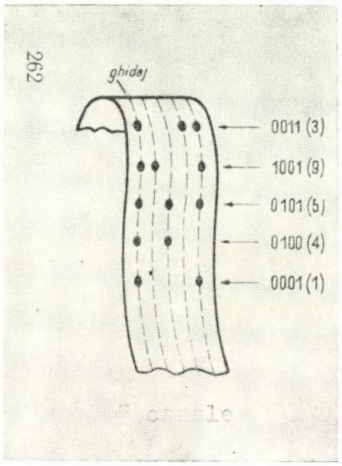
b



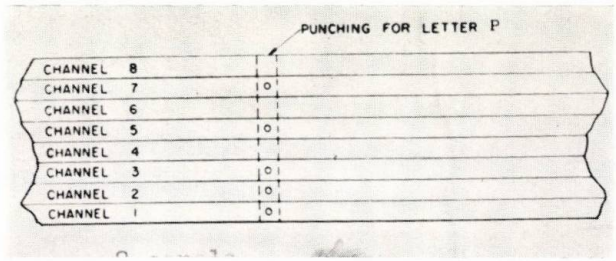
c

Fig. 6. Cartele perforate: *a* — cu 450 de poziţii; *b* — cu 800 de poziţii; *c* — cu 960 de poziţii.

în acest cod va avea 10 rînduri 0...9 şi 45 sau 80 de coloane verticale; ea va avea astfel 450 sau 800 poziţii de perforare posibile (fig. 6). În unele coduri se mai adaugă pe lîngă rîndurile 0...9 şi rînduri cu alte semne (litere), mărind astfel numărul de poziţii de perforare posibile la 960 (IBM) sau şi mai mult.



a



b

Fig. 7. Benzi perforate: *a* — cu 5 canale; *b* — cu 8 canale.

Banda perforată utilizează de obicei un sistem binar, 0 şi 1, combinaţiile fiind realizate pe cinci canale sau opt canale, dintre care unul de ghidaj (fig. 7).

2. Pentru citirea cartelei perforate sau benzii perforate de către maşină, aceasta dispune de o serie de elemente palpatoare. Cartela (fiecare cartelă individual) sau banda se deplasează între aceste elemente; acolo unde cartela este întreagă, ea formează o izolare, şi contactul este întrerupt; acolo unde prezintă o perforaţie, contactul electric se închide, şi prin diferite dispozitive aceasta declanşează comenzi.

Dar la începerea lucrului cu o asemenea maşină automată [12], [13], [14] principalul lucru, şi care este decisiv pentru folosirea ei, este munca preliminară de programare, adică stabilirea instrucţiunilor după care maşina va realiza automat operaţiile necesare [12], [13]. Un alt lucru preliminar foarte important în folosirea maşinilor de toate tipurile pentru documentare este codificarea informaţiei — trecerea ei în limbajul maşinii.

Un sistem de condificare în chimia organică, acceptat de IUPAC şi intrat în vigoare, dă posibilitatea de a scrie liniar (la maşina de scris) structurile chimice organice, de a le trece în cartelele perforate şi de a le reobţine din maşinile de documentare (fig. 8) [17], [23].

Dar, în afară de acest cod pentru formule s-au studiat şi pus în practică sisteme de codificare care redau într-un şir de semne convenţionale *cuvintele — concepte* şi relaţiile dintre ele întrebuinţate în literatura tehnică. Unul dintre aceste sisteme de codificare este acela propus şi folosit la W.R.U. pentru limba engleză. Acest cod, dezvoltat iniţial pentru metalurgie, poate îngloba uşor pe aceleaşi baze alte discipline şi s-ar putea adapta la alte limbi.

În principiu, deci, tehnica întrebuinţării maşinilor în regăsirea informaţiei comportă ca în orice proces tehnologic:

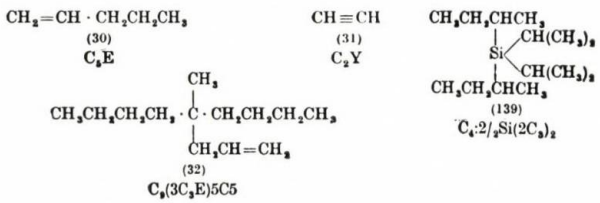
— alimentarea : introducerea materiei prime;
— producţia : manipulările în scopul obţinerii rezultatului căutat.

« Alimentarea » comportă operaţiile uzuale executate de documentarişti, adică strîngerea informaţiei prin achiziţionarea literaturii, citirea şi rezumarea documentelor, precum şi unele operaţii noi, necesare pentru introducerea informaţiei în memoria maşinii:

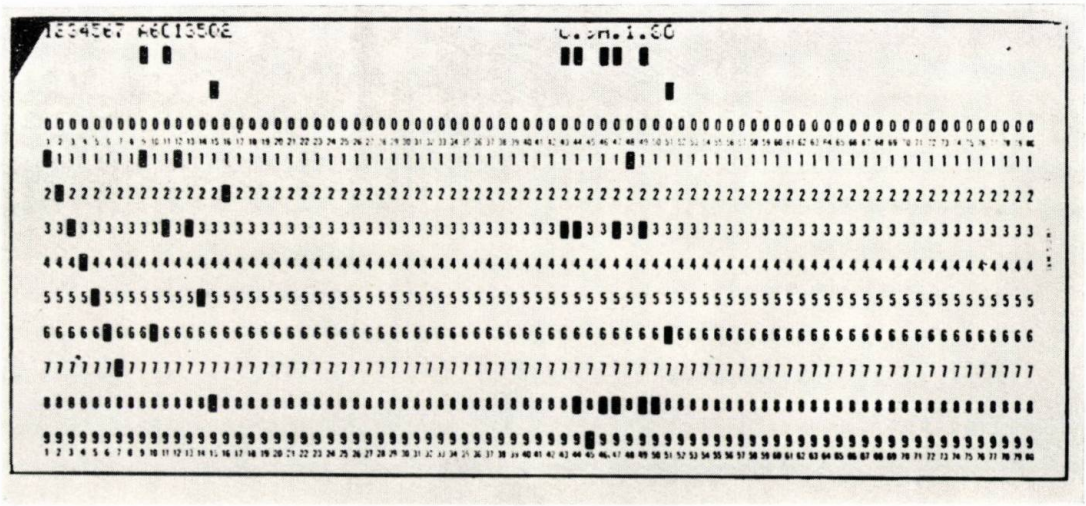
— codificarea rezumatului în limbajul maşinii;
— înregistrarea materialului codificat rezultat pe cartele sau benzi pentru a forma memoria maşinii;
— încărcarea « memoriei » în maşină.

« Producţia » comportă, de asemenea, unele operaţii ale documentariştilor, ca primirea şi codificarea întrebărilor, înregistrarea lor şi introducerea în maşină, dar în special investigaţia maşinii pentru obţinerea rezultatului (fig. 9).

La prima vedere, operaţiile arătate par să fie mai complexe decît acelea care se execută în mod obişnuit în documentare



a



1,3,5-trimetil-2-hidroxiciclohexan

b

Fig. 8:
a — formule exprimate în cod IUPAC; *b* — cartelă perforată în cod IUPAC.

SCHEMA PROGRAMULUI DE MECANIZARE A INFORMAȚIEI A LUI W.R.U.

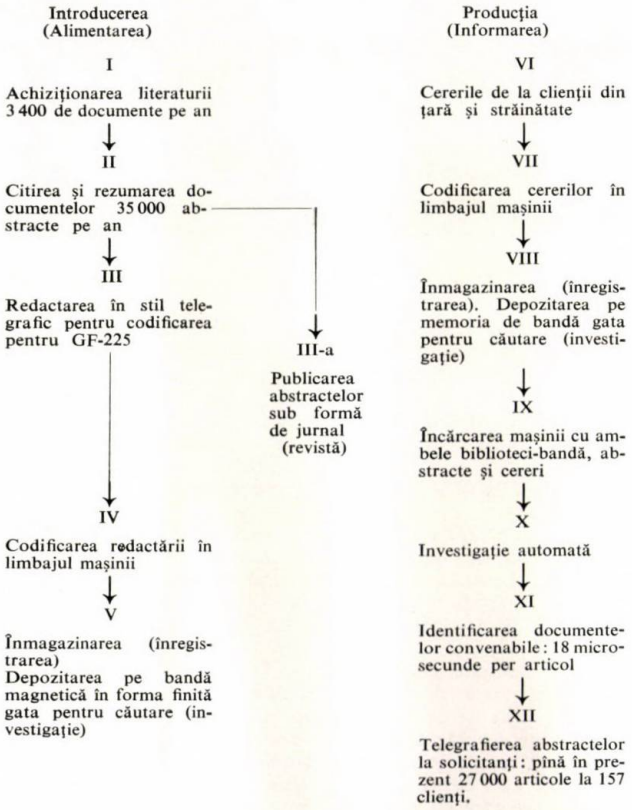


Fig. 9. Schema W.R.U.

și se naște întrebarea dacă introducerea acestor sisteme rentează. Dar, dacă luăm în considerație că partea de citire a literaturii și rezumare trebuie făcută în ambele sisteme de documentare (de către documentariști) și că partea de codificare — înregistrare — încărcare se poate astfel sistematiza încît să devină un proces mecanizat el însuși, regăsirea în mare viteză a informației căutate apare ca un imens avantaj pentru cercetare.

În țara noastră funcționează în cîteva centre aparate de calculat care ar putea fi adaptate și pentru documentare. Dintr-un schimb de experiență făcut la Direcția Centrală de Statistică a reieșit că în acest domeniu partea de codificare — înregistrare — sortare (clasare) este mecanizată, astfel că nu constituie de loc o problemă.

Această codificare sperie pe mulți; să ne gîndim însă că indexarea unei cărți (care este cazul cel mai simplu), abreviațiile, formulele chimice, metodele cu cuvinte-cheie folosite în cazul lui «Chemical Titles» sau «Index Chemicus», clasificarea zecimală, clasificarea brevetelor sînt moduri de codificare pe care le-am acceptat și le folosim. Înțelegem atunci că oricît pare de complicată la început codificarea pentru mașinile de documentare, odată făcut efortul de a o înțelege și aplica, ea aduce avantaje foarte mari în regăsirea ulterioară a informației la centrul de documentare respectiv și în obținerea informației în cazul cercetării.

Trebuie notat că se fac încă experiențe și cercetări în legătură cu utilizarea mașinilor în documentare, astfel că există în prezent mai multe sisteme; practica va ajuta să iasă în evidență și să se introducă cele mai avantajoase.

În ICECHIM sînt în curs lucrări preliminare de adaptare a unui cod pentru redarea în limbajul unei mașini a informației strînse în fișele documentare ale institutului. În continuare se va încerca sistemul realizat pe mașini existente în țară, de exemplu la Direcția Centrală de Statistică.

Întrucît multe dintre marile întreprinderi chimice au profile de documentare ce se suprapun sau se completează cu acela al ICECHIM, ca, de exemplu, pentru antidăunători — Borzești, Turda, pentru metalurgie neferoasă — toate uzinele metalurgice, pentru îngrășăminte — Valea Călugărească, Năvodari etc., credem că ar fi avantajos de creat un sistem central de informații pe industria chimică *mecanizat*. Acesta ar fi alimentat atît prin forțele proprii (documentariști interni), cît și prin colaborarea întreprinderilor interesate (colaboratori externi cu program bine stabilit) și ar putea distribui informații complete imediat, la cerere, din memoria mașinilor, difuzarea făcîndu-se prin mijloacele cele mai rapide, telex, telefon etc. Acest centru ar putea furniza rapid și originalele corespunzătoare informațiilor dintr-o bibliotecă — creată simultan — de microfilme, microcartele, fotocopii, traduceri. În afară de avantajul unei informări complete și rapide, acest centru ar putea economisi risipirea multor ore de documentare și multe abonamente scumpe la reviste străine. Abonamentele s-ar distribui atunci întreprinderilor numai pentru revistele care fac obiectul programului de colaborare, toate celelalte informații fiind primite de la sistemul central. Un alt avantaj ar putea fi înregistrarea în memoria mașinilor a informațiilor interne ale ministerului, cifrelor statistice, rezultatelor cercetărilor, care ar forma un program special, conectabil, dar livrabil numai celor direct interesați. De asemenea, încă un avantaj ar fi cuprinderea tuturor problemelor tehnico-științifice în domeniul industriei chimice, chiar și a celor care, din lipsă de interes momentan (nefigurînd ca problemă de plan), precum și din lipsă de spațiu în fișierele pe probleme ale institutelor, sînt neglijate și care totuși pot apărea la un moment dat ca necesitate urgentă de rezolvat sau de studiat.

Bibliografie

1. Kenyon, R. I. În: Chim. et Ind., **87**, nr. 6, iun. 1962, p. 703.
2. Teplov, D. Iu. În: Informaționno-Tehniceskaia Bibliografiia v SSSR, Izd. A.N. SSSR, Moscova-Leningrad, 1962.
3. Fridman, A. Ia. În: Vestnik Tehn. Ekon. Inform., nr. 11, 1961, p. 65—68.
4. Mihailov, A. În: Vestnik Tehn. Ekon. Inform., nr. 2, 1962.
5. Hammett, L. P. În: Chem. Engng. News, 10 april. 1961, p. 94—97.
6. Harth, R. În: Nachr. Dok. (R.F.G.), X, nr. 2, iul. 1959, p. 75—85.
7. Pevnev, N. I. Planificarea și organizarea informării tehnico-științifice în industrie. Moscova, Gosplanizdat, 1961.
8. Rupprecht, H. În: Die Technik, nr. 8, aug., 1961, p. 589—591.
9. *** A.C.S. În: Chem Engng. News, nr. 5, mart. 1962, p. 63—85.
10. Malcolm Dyson, G. În: Chem Engng. News, nr. 9, mai 1960, p. 71.
11. Mellon, M. G. Chemical Publications, Mc Graw-Hill Book Comp., 1958.
12. Scheele, M. Punch-card methods in research and documentation Interscience Publ., 1961.
13. Perry, J. W., și Kent, A. Tools for Machine Literature Searching Interscience Publ., 1958.
14. Nicolau, E. și Bălăceanu, C. Cibernetica, Ed. științifică, București, 1961.
15. *** Conferința internațională asupra documentării chimice 9—10 noiembrie 1961. Milano. În: Chimica Industria, febr. 1962, p. 179.
16. *** Information retrieval answers your question. În: Chem. Engng. nr. 24, iul. 1961, p. 68.
17. Dyson, G. M. și Riley, E. F. Mechanical Storage and Retrieval of Organic Chemical Data, C & E.N. nr. 17, apr. 1961, p. 72.
18. *** CAS plans new computer-produced journal (Chem. Abs. Serv.) În: Chem. Engng. News, nr. 25, iun. 1962, p. 75.
19. Tanara, C. Seminario sulle moderne techniche de documentazione chimica. În: Chimica Industria, mai 1963, p. 611.
20. Vogel, H. Die Erfassung der chemischen Literatur ein internationales Problem. În: Chem. Ztg. Chem. App.l, nr. 6, 1963, p. 187—189.
21. Brennan, J. B. The communication of technical information. În: Trans. of the Inst. of Chem. Eng., nr. 1, 1963, p. CE 44—46.
22. Kotelnikov, Iu. B. Despre mecanizarea lucrărilor de informare Biulleten Tehniko-Ekonomiceskoi Inform., nr. 6, 1963, p. 77.
23. *** I.U.P.A.C. Rules for I.U.P.A.C. notation for organic compounds. Longmans, 1961.
24. *** Nachrichten aus Chem. u. Techn. nr. 21, noiemb. 1963, Sistem de documentare fără mașini.
25. Herșcovici, J., Bota, T., Gagel, I., Duvalma, M., Sireteanu, D. și Zissu, R. Valorificarea complexă a acetonei. Sinteza dizolvanților medii. În: Rev. Chim. Buc., nr. 10, oct. 1964.
26. *** Din Comunicările ICECHIM, IV, 1963, p. 530—580.

O. Piringer și E. Tătaru

ANALIZA HIDROCARBURILOR SATURATE

PRIN CROMATOGRAFIE GAZOASĂ CU COLOANE CAPILARE ȘI DETECTORUL DE CONDUCTIBILITATE ELECTROLITICĂ

Necesitatea efectuării unor analize dificile, dar rapide, de amestecuri multicomponente prin cromatografie gazoasă impune în prezent utilizarea coloanelor capilare. Răspîndirea acestei variante deosebit de eficace este însă îngreuiată de o serie de dificultăți de natură tehnică.

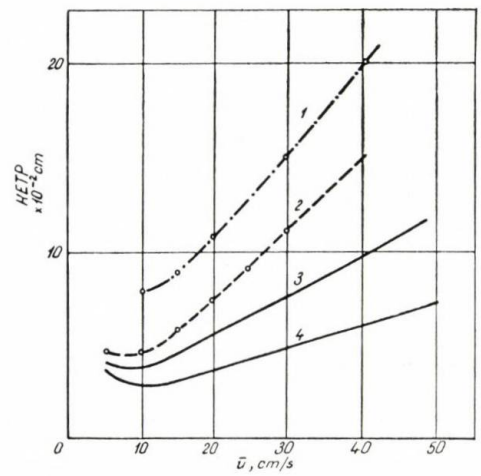


Fig. 1. Reprezentarea înălțimii echivalente a unui taler teoretic în funcție de viteza liniară a eluantului:
1 — curba experimentală; *2* — curba experimentală din lucrarea [4]; *3* — curba teoretică calculată din parametrii coloanei; *4* — curba teoretică calculată din datele lucrării [4].

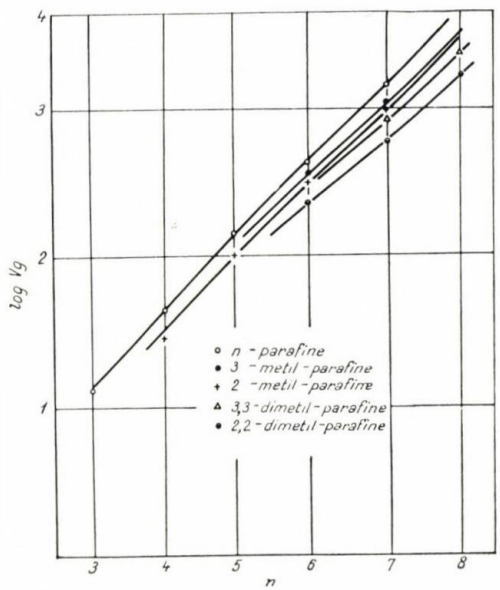


Fig. 2. Dependența volumului de reținere de numărul atomilor de carbon.

Prima dintre acestea este însăși confecționarea coloanelor capilare, ale căror diametre interioare variază între cîteva sutimi și cîteva zecimi de milimetri și care pot atinge lungimi de sute de metri. A doua dificultate constă în construcția unor detectoare cu o sensibilitate și viteză de răspuns suficient de ridicate pentru cantități extrem de mici (fracțiuni de μg) de probă, cu care se operează pe coloane capilare și intervale de timp foarte scurte, la care se succed componentele la ieșirea din coloană.

Coloanele capilare de tip Golay se confecționează din sticlă, materiale plastice sau metale, după posibilitățile sau preferințele autorilor. Există o lucrare în literatura de specialitate care descrie o aparatură pentru fabricarea coloanelor capilare din sticlă [1]. Pentru coloanele metalice în schimb, care prezintă avantajul net, față de cele din sticlă, de a nu fi fragile, nu se găsesc amănunte constructive.

Dintre toate detectoarele uzuale folosite în prezent în cromatografia gazoasă cele de ionizare au prioritatea la combinarea cu coloanele capilare, datorită sensibilității lor ridicate. Atît construcția mecanică și electronică, cît și modul de funcționare sînt însă destul de complicate pentru a fi reproduse în laboratoare care nu dispun de aparate comerciale corespunzătoare. Din această cauză s-a construit un nou tip de detector de conductibilitate electrolitică, mai simplu, dar de o suficientă sensibilitate pentru a fi întrebuințat în combinație cu coloane capilare. Principiul, construcția și modul de funcționare al acestui detector au fost publicate în lucrările [2] și [3].

În această lucrare se descriu performanțele obținute cu o coloană capilară de cupru, de construcție proprie, combinată cu detectorul de conductibilitate electrolitică la analiza unei benzine ușoare; se face, de asemenea, o comparație a rezultatelor obținute cu performanțele actuale în acest domeniu.

Partea experimentală

Coloana capilară. Trasă din țeavă de cupru de 2/1 mm. Drept fază staționară s-a folosit squalan, care a fost depus pe pereții interiori ai coloanei, în forma unui film subțire de 2,5 μ, prin spălarea coloanei cu o soluție eterică de 10% squalan, timp de 30 min la 25°C. După uscare în curent de azot coloana a fost gata de funcționare. Drept eluant s-a utilizat azot purificat de urmele de CO_2 și substanțele organice.

Detectorul. Coloana capilară a fost cuplată cu detectorul de conductibilitate electrolitică menționat. Principiul lui se bazează pe arderea componentelor organice, purtate de eluant, la CO_2 și determinarea acestuia prin măsurarea conductibilității electrolitice diferențiale într-un curent de apă deionizată. Volumul mic de 0,003 ml al celulei de măsură și sensibilitatea ridicată de 6.10^{-11} g/ml a acestui detector satisfac cerințele necesare pentru a putea fi aplicat la analize cu coloane capilare.

Evaluarea rezultatelor. Pentru determinarea performanței coloanei capilare s-a măsurat numărul de talere teoretice n după relația cunoscută:

$$n = 5{,}54 \left(\frac{t}{\Delta t_{1/2}} \right)^2 \qquad (1)$$

unde t reprezintă timpul de reținere, iar $\Delta t_{1/2}$ — lățimea picului la jumătatea înălțimii. Raportul dintre lungimea L a coloanei și n dă înălțimea echivalentă a unui taler teoretic H.

Tabela 1

VOLUMELE DE REȚINERE SPECIFICE V_g ȘI VOLUMELE RELATIVE V_R (RAPORTATE LA *n*-HEPTAN) ALE HIDROCARBURILOR SATURATE SEPARATE PE SQUALAN LA 25°C

Substanța	V_g	V_R
propan	12,86	0,009
2-metilpropan	28,6	0,020
n-butan	44,3	0,031
2-metilbutan	103	0,072
n-pentan	139	0,097
2,2-dimetilbutan	210	0,147
ciclopentan	289	0,202
2,3-dimetilbutan	300	0,210
2-metilpentan	310	0,217
3-metilpentan	366	0,256
n-hexan	447	0,313
metilciclopentan	586	0,410
2,4-dimetilpentan	636	0,445
3,3-dimetilpentan	860	0,602
2-metilhexan	961	0,677
2,3-dimetilpentan	1 000	0,700
3-metilhexan	1 075	0,752
3-etilpentan	1 196	0,837
n-heptan	1 429	1,000
2,2-dimetilhexan	1 691	1,183
2,2,3,3-tetrametilbutan	1 772	1,240
2,2,3-trimetilpentan	1 973	1,381
3,3-dimetilhexan	2 192	1,534
2,3,4-trimetilpentan	2 335	1,634
2,3,3-trimetilpentan	2 535	1,774

După teoria lui G o l a y, dedusă pentru coloane capilare rotunde, H este legată de viteza liniară a eluantului u, prin relația:

$$H = \frac{2D_G}{u} + \frac{1 + 6k' + 11(k')^2}{24\,(1 + k')^2} \cdot \frac{r^2}{D_G} u + \frac{2}{3} \frac{k'}{(1+k')^2} \frac{d_f^2}{D_L} u \quad (2)$$

sau:

$$H = \frac{B}{u} + C_1 u + C_2 u = \frac{B}{u} + Cu \quad (3)$$

unde D_G și D_L reprezintă coeficienții de difuzie a componentei prin faza gazoasă și lichidă, d_f — grosimea fazei staționare, r — raza coloanei capilare, F_G și F_L — secțiunile fazei gazoase și lichide, K — coeficientul de repartiție, iar $k' = K.F_L/F_G$. Relația (3) reprezintă o iperbolă cu o valoare minimă a lui H pentru o viteză optimă a eluantului.

Gradul de separare dintre două substanțe A și B se exprimă prin mărimea rezoluției R, după relația:

$$R = \frac{2\,\Delta y}{y_A + y_B} \quad 4)$$

unde Δy reprezintă distanța dintre cele două vîrfuri ale componentelor A și B, iar y_A și y_B — lățimile picurilor respective la bază.

Rezultate și discuții

Performanțele coloanei confecționate de autorii acestei lucrări în modul descris au fost determinate cu ajutorul unui amestec de hidrocarburi saturate $C_3 - C_8$ dintr-o benzină ușoară. În continuare sînt redați parametrii coloanei și valorile calculate ale constantelor ecuațiilor (2) și (3) pentru *n*- hexan:

Lungimea coloanei de cupru	3 500 cm.
Diametrul interior	0,2 mm.
Faza staționară	squalan.
Grosimea fazei staționare d_f	2,5 μ.
Cantitatea fazei staționare depusă pe coloană	0,045 g.
K pentru *n*-hexan pe squalan la 25°C	381.
k'	19,4.
D_G pentru *n*-hexan în N_2 la 25°C	0,0691 cm²/s.
D_L pentru *n*-hexan în squalan la 25°C	$1{,}11.10^{-6}$ cm²/s.
B	0,14 cm²/s.
C_1	0,000618 s.
C_2	0,00175 s.
C	0,00237 s.

În figura 1 s-au reprezentat curba teoretică *3* obținută din aceste constante și cea experimentală *1* determinată pentru *n*-hexan. În literatura de specialitate există două studii de performanță pentru separarea hidrocarburilor saturate pe coloane capilare impregnate cu squalan [4, 5]. De asemenea în figură s-au reprezentat curba teoretică *4* și cea experimentală *2* obținută de D e s t y și G o l d u p [4] pentru *n*-hexan pe o coloană din oțel inoxidabil de 0,24 mm, cu un film de squalan de 0,9 μ grosime la 20°C.

Se constată că atît valorile experimentale obținute de noi pentru H, cît și cele din lucrarea citată sînt aproximativ duble față de cele calculate. Pentru un debit de 0,6 ml/min N_2 la 25°C (presiunea de intrare în coloană de 1 atm, viteza liniară de 25 cm/s) s-au determinat $H = 0{,}13$ cm, respectiv $n = 27\,000$ talere pentru *n*-hexan, spre deosebire de D e s t y și G o l d u p, care în aceleași condiții au măsurat valoarea $H = 0{,}09$ cm.

Valorile obținute de noi pentru înălțimea echivalentă a unui taler teoretic sînt de același ordin de mărime cu cele din lucrarea citată, dar puțin mai ridicate decît acestea, din cauza grosimii

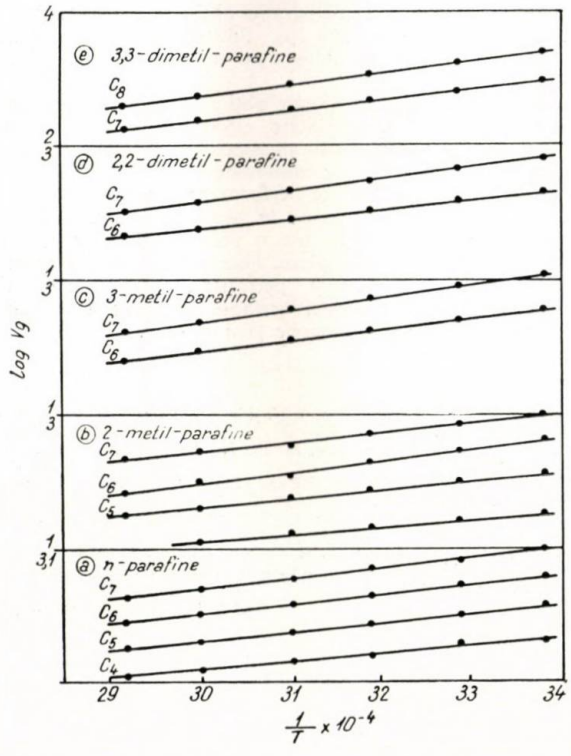


Fig. 3. Dependența volumului de reținere de temperatura absolută a coloanei.

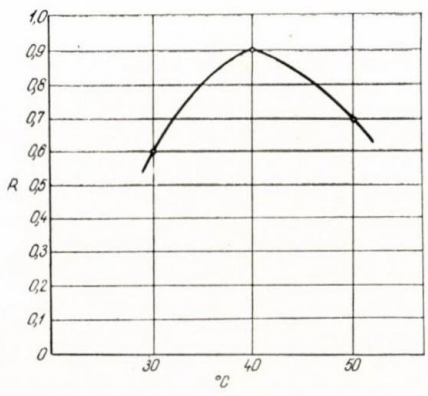


Fig. 4. Variația rezoluției cu temperatura coloanei pentru 2-metilhexan (p.f. = 90,05°C) și 2,3-dimetilpentan (p.f. = 89,75°C).

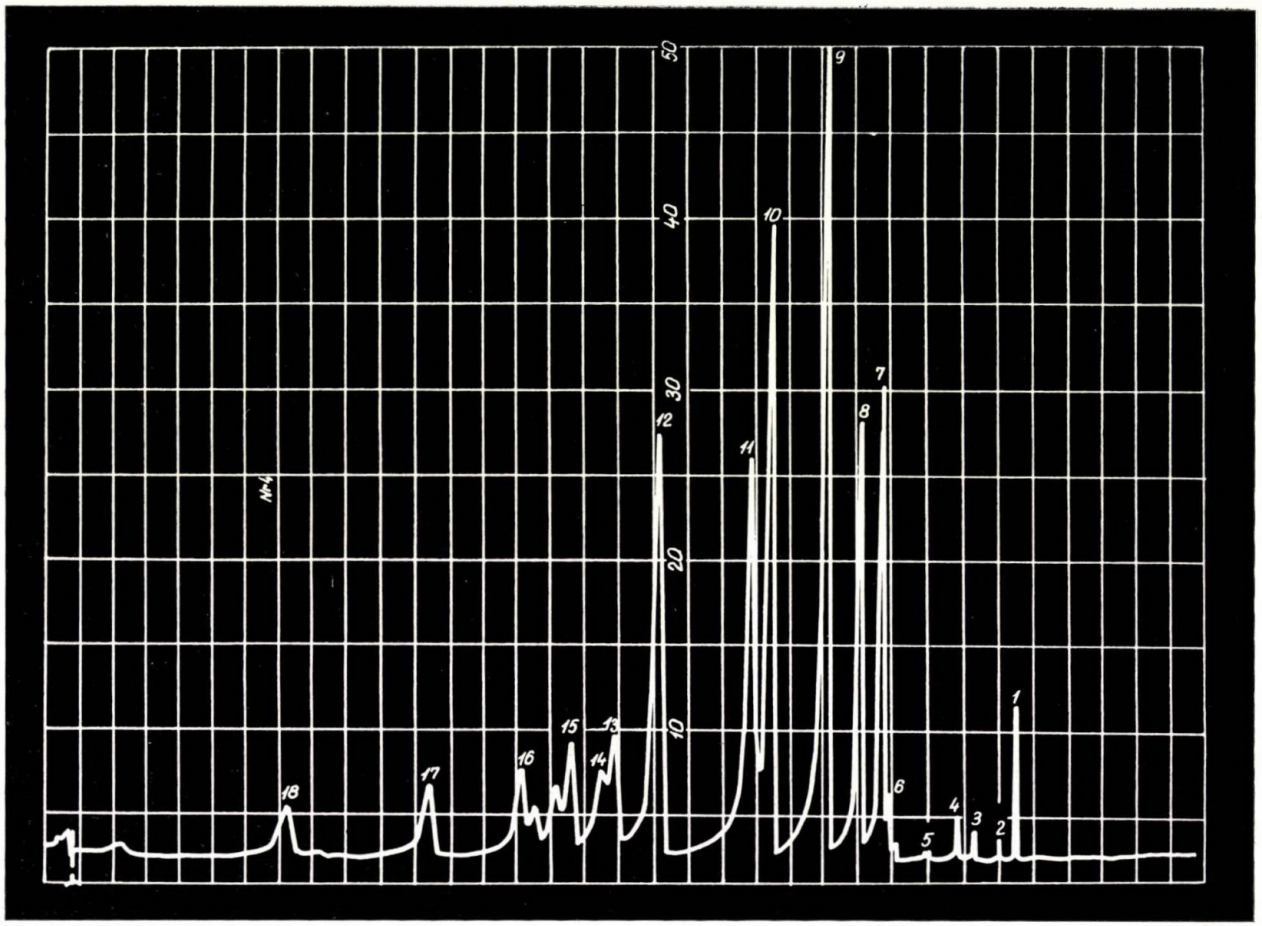


Fig. 5. Cromatograma unui amestec de hidrocarburi saturate. Debitul de N_2 = 0,7 ml/min; 25°C; 1γg probă; vîrful 17 reprezintă *n*-heptan.

mai mari a filmului de squalan (2,5 μ faţă de 0,9 μ). Pentru un regim optim de funcţionare grosimea fazei staţionare trebuie să fie mai mică, ceea ce se realizează prin utilizarea unei soluţii mai diluate în squalan pentru impregnarea coloanei. Grosimea filmului în coloana noastră a fost obţinută în mod empiric, măsurîndu-se după impregnare în mod indirect din volumul specific de reţinere pentru *n*-hexan.

Pe coloana descrisă s-au separat hidrocarburile dintr-o benzină de extracţie, identificîndu-se compuşii enumeraţi în tabela 1 prin compararea volumelor de reţinere obţinute pentru vîrfurile respective cu valorile publicate în literatura de specialitate.

Pentru verificarea identificărilor s-au reprezentat în figura 2 logaritmii volumelor de reţinere în funcţie de numărul atomilor de carbon din moleculă, obţinîndu-se pentru diferitele serii omologe dreptele cunoscute. S-au determinat, de asemenea, volumele de reţinere în funcţie de temperatură în intervalul cuprins între 20 şi 75°C, reprezentîndu-le în figura 3.

Conform relaţiei (4) s-a calculat gradul de rezoluţie a două hidrocarburi parţial separate, cu punctele de fierbere foarte apropiate, şi anume: 2 metilhexan (p.f. = 90,05°C) şi 2,3-dimetilpentan (p.f. = 89,78°C). Determinînd dependenţa rezoluţiei de temperatura coloanei s-a obţinut un maxim de separare la 40°C, după cum se vede din figura 4. Prin urmare, temperatura joacă un rol foarte important în eficienţa coloanei pentru separarea unui anumit amestec, fiind necesară determinarea optimului pentru fiecare caz în parte.

În figura 5 se redă cromatograma obţinută cu un registrator de 2 mV şi o probă de circa 1μg dintr-un amestec de hidrocarburi saturate. S-a folosit azot cu un debit de 0,7 ml/min la 25°C.

Comparînd rezultatele noastre obţinute cu coloana capilară şi detectorul de conductibilitate electrolitică cu rezultatele obţinute de alţi autori pentru amestecuri şi condiţii de lucru similare pe coloane capilare combinate cu detectorul de ionizare cu flacără, se constată că performanţele se ridică la cerinţele nivelului actual al tehnicii în acest domeniu. Avînd în vedere eficacitatea mare pe care o posedă coloanele capilare şi varietatea analizelor complexe, necesare în toate domeniile industriei noastre chimice şi petroliere, rezultă necesitatea aplicării neîntîrziate a acestei variante moderne a cromatografiei gazoase şi în laboratoarele ţării noastre.

Bibliografie

1. Desty, D. H., Haresnape, J. N. şi Whyman, B. H. F. În: Anal. Chem., **32**, 1960, p. 302.
2. Piringer, O. şi Paşcalău, M. În: J. Cromatog. nr. 8, aug. 1962, p. 410.
3. Piringer, O. Tătaru, E. şi Paşcalău, M. În: J. Gas Chromatog. nr. 2, 1964, p. 104.
4. Desty, D. H. şi Goldup, A. GAS Cromatography, 1960, Ed. Scott, Butterworths, p. 162.
5. Desty, D. H., Goldup, A. şi Swanton, W. T. GAS Chromatography, 1961, Ed. Brenner, Callen, Weiss. Academic Press inc. New York, p. 105.

Institutul de fizică atomică — Cluj.

Studiul spectrofotometric al combinaţiei complexe a Fe(III) cu acidul nalidixic (Negram)

Într-o lucrare anterioară [1] s-a propus o metodă spectrofotometrică de determinare a acidului nalidixic cu Fe (III) bazată pe formare de complex.

Acidul nalidixic este o substanţă care aparţine unei serii de derivaţi naftiridinici alchil-substituiţi şi care a fost introdus în terapeutică sub denumirea de « Negram », avînd o mare eficacitate în infecţiile cu germeni gram-negativi ale aparatului urinar.

Ţinînd seamă de sensibilitatea reacţiei, în lucrarea de faţă ne-am propus să găsim o metodă de determinare spectrofotometrică a Fe (III), utilizînd drept reactiv acidul nalidixic, precum şi efectuarea unui studiu asupra compoziţiei şi stabilităţii acestei combinaţii complexe în soluţie.

Partea experimentală

În lucrarea citată [1] s-a stabilit spectrul de absorbţie al combinaţiei complexe interne a Fe (III) cu acidul nalidixic, constatîndu-se că maximum de absorbţie în vizibil este la 410 mμ.

I. Determinarea spectrofotometrică a Fe (III) *cu acid nalidixic*

Reactivii. S-a utilizat o soluţie de clorură ferică cu o concentraţie de 341 μg Fe/ml.

Reactivul s-a preparat prin dizolvarea a 0,1 g acid nalidixic într-o cantitate calculată stoechiometric de hidroxid de sodiu (pentru obţinerea sării de sodiu solubilă în apă) într-un balon cotat de 100 ml.

Modul de lucru. În baloane cotate de 10 ml s-au pipetat cantităţi din soluţia de clorură ferică cuprinse între 0,0125 şi 0,5 ml, s-au adăugat apoi 5 ml din soluţia de acid nalidixic şi s-a completat la semn cu apă distilată. Complexul intern al Fe (III) cu acid nalidixic se formează instantaneu şi este de culoare galbenă, fiind stabil în timp.

Se lucrează cu o probă-martor care conţine aceeaşi cantitate de reactiv ca şi proba de analizat.

Toate determinările se efectuează la lungimea de undă de 410 mμ, utilizîndu-se un spectrofotometru Zeiss Jena tip VSU 1.

Rezultatele determinărilor sînt date în figura 1.

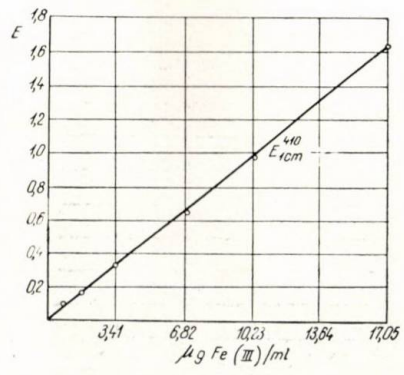


Fig. 1.

Din examinarea acestei figuri rezultă că metoda propusă de noi permite determinarea Fe (III) în cantităţi cuprinse între 0,43 şi 17,05 μg/ml, încadrîndu-se în categoria celor mai sensibile metode de determinare a acestui element.

II. Determinarea raportului stoechiometric al complexului intern Fe (III) — *acid nalidixic*

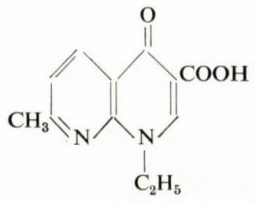
Pentru determinarea raportului stoechiometric s-a utilizat metoda variaţiilor continue a lui J o b [2], măsurîndu-se extincţiile amestecurilor de soluţii echimoleculare.

În figura 2 sînt date rezultatele determinărilor în cazul amestecurilor de soluţii echimoleculare.

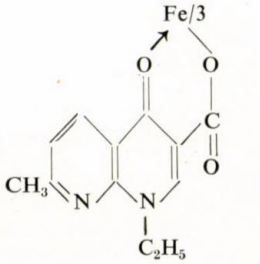
Din examinarea figurii 2 se constată că în toate cazurile se obţine un maximum al extincţiei pentru amestecurile ce conţin 25% soluţie de fier şi 75% soluţie de acid nalidixic.

Deoarece concentraţiile soluţiilor de fier şi de acid nalidixic sînt echimoleculare, se poate trage concluzia că, în condiţiile noastre de lucru, raportul stoechiometric este 1 Fe: 3 acid nalidixic.

Ţinînd seamă de formula structurală a acidului nalidixic:



era de presupus teoretic că se formează o combinaţie complexă internă cu ciclu de cinci atomi, căreia i se atribuie următoarea formulă:



III. Determinarea constantei de instabilitate a complexului intern Fe (III) — *acid nalidixic*

În continuare s-au studiat amestecuri neechimoleculare de soluţii Fe (III) — acid nalidixic.

Din valorile redate în figura 3 s-a putut calcula valoarea constantei de instabilitate.

După ce s-a găsit pe fiecare din curbe compoziţia maximă corespunzătoare celei mai mari valori a extincţiei şi cunoscîndu-se atît concentraţiile celor două soluţii cît şi raportul stoechiometric din studiul soluţiilor echimoleculare, s-a putut

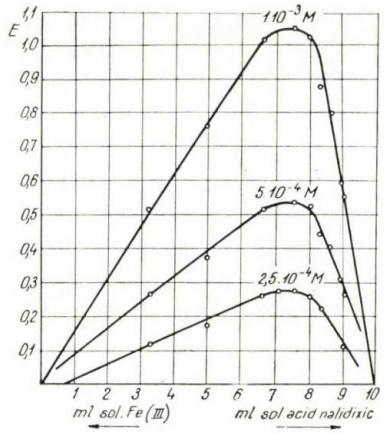


Fig. 2.

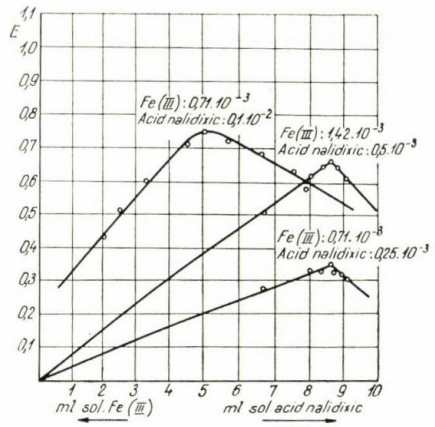


Fig. 3.

calcula constanta de instabilitate a complexului cu ajutorul formulei lui J o b:

$$K = \frac{c^{m+n-1}\, p^{n-1}\, [(pm + n)\, x - n]^{m+n}}{[n-(m+n)x]\, (p-1)^{m+n-1}}$$

în care:

c este concentraţia molară a soluţiei de fier;

p — raportul concentraţiilor molare ale soluţiei de acid nalidixic faţă de concentraţia molară a soluţiei de fier;

m şi n — coeficienţii celor două componente în molecula complexului;

x — compoziţia maximă corespunzătoare celei mai mari valori a extincţiei.

În urma calculului rezultă pentru combinaţia complexă internă a Fe (III) cu acidul nalidixic o valoare medie a constantei de instabilitate:

$$K = 2{,}11.10^{-8}$$

Ordinea de mărime a constantei de instabilitate arată că combinaţia complexă a Fe (III) cu acidul nalidixic are o stabilitate medie.

Concluzii

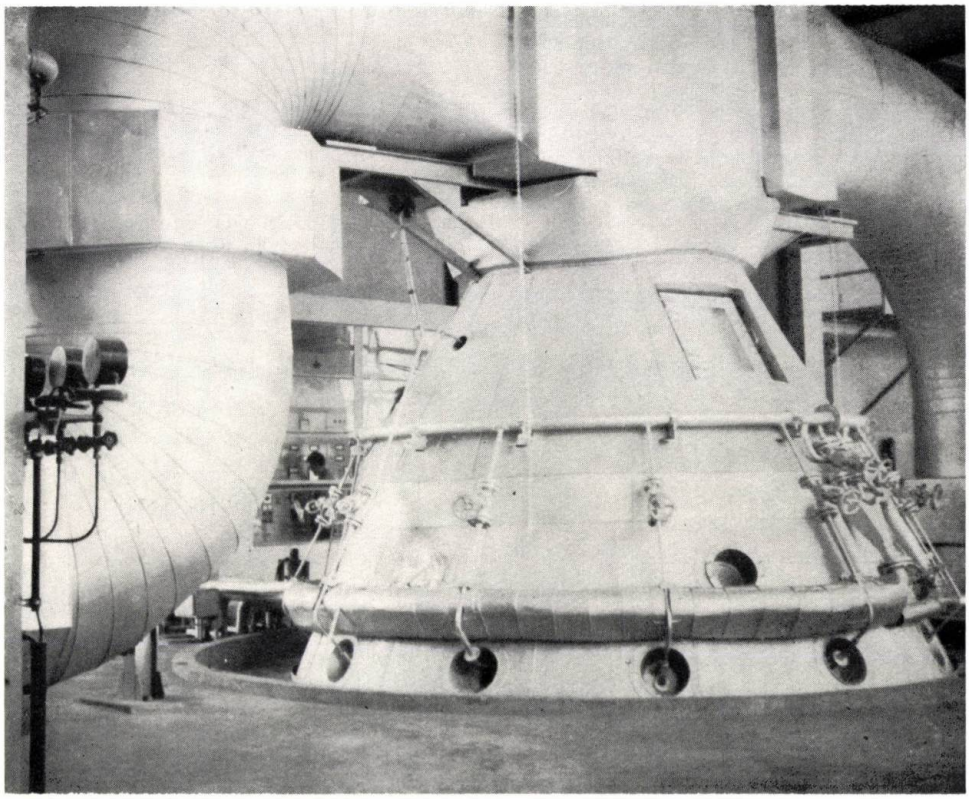
Prin metoda spectrofotometrică, s-a studiat combinaţia complexă internă a Fe (III) cu acidul nalidixic.

Pe baza acestui studiu s-a propus o metodă sensibilă pentru determinarea spectrofotometrică a Fe (III) în cantităţi cuprinse între 0,43 şi 17,05 μg/ml.

În urma studiului spectrofotometric s-au stabilit raportul stoechiometric Fe (III) — acid nalidixic = 1 : 3 şi constanta de instabilitate $K = 2{,}11.10^{-8}$

Bibliografie

1. M u r g u, N. Determinarea spectrofotometrică a acidului nalidixic. În: Die Pharmazie, sub tipar.
2. J o b, P. În: Ann. de Chimie, **10**, 1928, p. 113.



Uzina de îngrăşăminte chimice – Valea Călugărească. Aspect de la instalaţia de tripolifosfat de sodiu.

O. Pete, P. Gh. Zugrăvescu și D. Săndulescu

DETERMINAREA URMELOR DE OXIGEN IN GAZE ȘI LICHIDE

Absența oxigenului este o condiție absolut necesară pentru gazele și lichidele (solvenți) utilizate în unele procese de polimerizare și sinteză. Oxigenul acționează asupra multor catalizatori, putînd să reducă pînă la zero activitatea acestora. Astfel de exemple le constituie reacțiile de polimerizare a etilenei, propilenei sau hidrogenul utilizat la prepararea siliciului spectral pur pentru tranzistoare și altele. În felul acesta a apărut necesitatea creării unor metode analitice sensibile (1—2 p.p.m.) și sigure, cu ajutorul cărora să se poată realiza controlul permanent al purității reactanților. Folosirea metodelor chimice clasice la determinarea oxigenului în concentrații foarte mici (sub 10 p.p.m.) este cu totul imposibilă, datorită dezavantajelor lor care se referă la utilizarea unor reactivi greu de preparat, manipulat și conservat, la durata unei determinări, la imposibilitatea de a fi adaptate la măsurări continue, la reproductibilitate ș.a. Din aceste motive pentru elaborarea unor metode de dozare a urmelor de oxigen în gaze și lichide, cercetătorii și-au îndreptat atenția spre utilizarea unor proprietăți fizico-chimice și mai ales electrochimice ale oxigenului, sau spre măsurarea unor fenomene fizice, paramagnetismul [1, 2], căldura de absorbție [3], conductibilitatea electrică sau termică [4, 5], schimbarea culorii [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Un interes deosebit îl prezintă metodele electrochimice, din care nu lipsesc și cele polarografice [13, 14, 15]. Metodele electrochimice se bazează pe utilizarea ca element sensibil a unor electrozi montați într-o celulă special construită, în care prezența oxigenului determină o reacție la nivelul electrozilor, a cărei intensitate se urmărește prin curentul electric care ia naștere o dată cu aceasta. Cea mai importantă dintre metodele electrochimice, cu posibilități mari de aplicare, este metoda lui P. Hersch [16]. Pila galvanică utilizată în această metodă este o pilă semiuscată, cu catodul din sită de argint și anodul din foiță de plumb, electrolitul fiind o soluție de hidroxid de potasiu îmbibată într-o diafragmă așezată între cei doi electrozi. Domeniul de măsurare cu o astfel de pilă este de 0—20 p.p.m. Ulterior au apărut numeroase alte metode, variante sau adaptări ale metodei lui P. Hersch [17, 18, 19], dintre care se menționează metoda lui F. A. Kaidel [20], care, folosind un catod din argint poros, obține un randament de 100%, și a lui K. Novak și Vl. Slavik [21], care utilizează catod din granule de argint, tot cu scopul de a mări suprafața de contact a electrodului cu gazul. În ultimul timp au apărut unele metode care utilizează celule formate din electrozi scufundați într-o soluție, ca de exemplu electrozi de cadmiu și carbon în soluție de clorură de crom [22], sau electrozi de platină și cupru în soluție amoniacală de clorură cuproasă [23]. Funcționarea acestor pile și aplicabilitatea lor sînt mult mai reduse.

În cadrul Institutului de cercetări chimice, pentru lucrările de cercetare în laboratoare și stații-pilot s-au construit aparate [24] pentru dozarea urmelor de oxigen atît în gaze cît și în lichide, folosindu-se metoda lui P. Hersch. Nu s-a aplicat metoda lui F. A. Kaidel din lipsă de argint poros. În ultimul timp s-au realizat aparate cu ajutorul cărora să se poată doza alternativ urmele de oxigen în gaze și lichide (fig. 1).

Principiul metodei

Determinarea electrochimică a urmelor de oxigen după metoda lui P. Hersch se bazează pe «electroliza internă» ce se produce în pila: (O_2) Ag/KOH (diafragmă)/Pb.

Oxigenul molecular din gaz în contact cu metalul nobil la limita de separare trifazică (gaz—solid—electrolit) depolarizează catodul, fiind convertit în ioni hidroxili, iar anodul de plumb se oxidează și se dizolvă, transformîndu-se în ioni plumboși, prin punerea în libertate de electroni. Aceștia trec în circuitul exterior, furnizînd un curent galvanic care poate fi ușor măsurat. Reacțiile care au loc la electrozi în timpul funcționării pilei în prezența oxigenului sînt:

— catod: $(Ag) + 1/2\ O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2HO^-$

— anod: $Pb + 2HO^- + KOH \rightarrow KHPO_2 + H_2O + 2e$

Intensitatea curentului galvanic este proporțională cu concentrația de oxigen din gaz pînă la o concentrație de aproximativ 20 p.p.m. Aplicînd legea lui Faraday pentru un gaz inert cu o concentrație c de oxigen care are un debit de v, ml/min, intensitatea curentului produs este:

$$i = 0{,}287\ c.v.p.\left(\frac{273}{T}\right)\ \mu A \qquad (1)$$

în care:

c este concentrația oxigenului în gazul de analizat exprimat în p.p.m. volume;

v — viteza sau debitul gazului, ml/min;

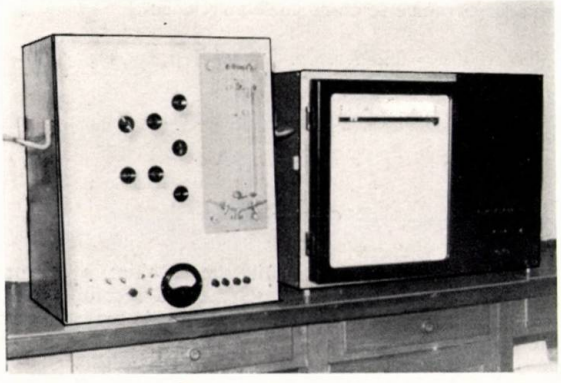
p — presiunea atmosferică, atm;

T — temperatura absolută de lucru, °K.

Pentru o concentrație de 1 p.p.m. O_2 în gazul de analizat, la un debit de 100 ml/min, la presiunea de 1 atm și 20°C, intensitatea curentului este:

$$i = 0{,}287.100.1.\frac{273}{293} = 26{,}7\ \mu A$$

Fig. 1.



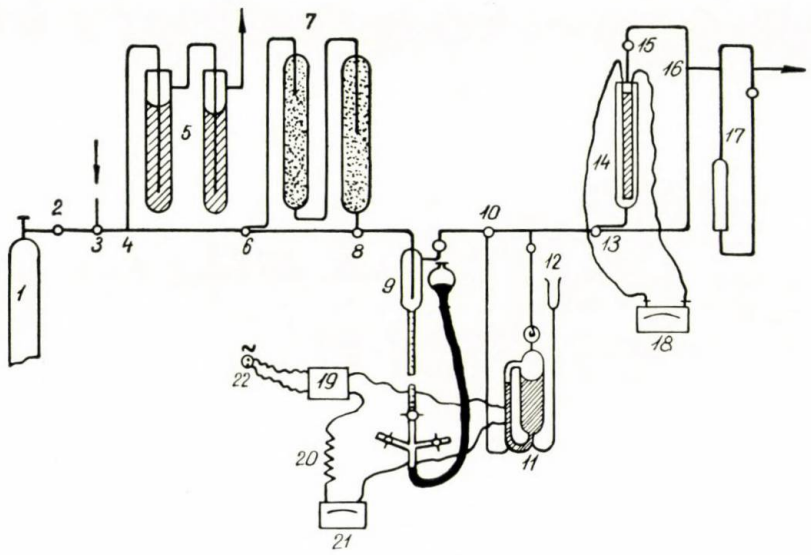


Fig. 2.

În realitate, însă, nu se obţine un curent cu o astfel de intensitate pentru 1 p.p.m. oxigen, deoarece pila galvanică a lui Hersch nu provoacă la suprafaţa electrodului de argint conversia totală a oxigenului molecular prezent în gaz. Din acest motiv în relaţia (1) se introduce un factor de corecţie η, care reprezintă coeficientul de conversie sau randamentul galvanic al pilei [16]. Randamentul galvanic η se determină prin vehicularea prin celulă a oxigenului produs pe cale electrolitică de un curent electric continuu de intensitate I_e, μA, în condiţiile obişnuite de lucru, care trebuie menţinute constant tot timpul. Ca gaz purtător se întrebuinţează azotul lipsit de oxigen. Cantitatea de oxigen produs de curentul I_e, trecînd prin celulă, ar trebui să dea un curent galvanic de aceeaşi intensitate; în realitate, curentul furnizat de pilă indică o intensitate de numai i_e, μA ($i_e < I_e$). Coeficientul de conversie sau randamentul galvanic este dat deci de raportul:

$$\frac{i_e}{I_e} = \eta \tag{2}$$

Acesta introdus în relaţia (1), se obţine:

$$i = 0{,}287.c.v.\eta.p.\frac{273}{T}\ \mu A \tag{3}$$

Din această relaţie se scoate expresia concentraţiei oxigenului din gaze:

$$c = \frac{i}{0{,}287.v.\eta.p.}\frac{273}{T}\ \text{p.p.m.} \tag{4}$$

Numitorul acestei relaţii constituie sensibilitatea s a pilei şi reprezintă intensitatea curentului galvanic în μA, dată de 1 p.p.m. O_2 conţinut într-un gaz ce trece cu un debit v, ml/min, la presiunea atmosferică şi temperatura ordinară. Sensibilitatea pilei galvanice se calculează din relaţia:

$$s = 0{,}287.v.\eta.p.\frac{273}{T}\ \mu A/1\ \text{p.p.m. } O_2 \tag{5}$$

iar expresiile (3) şi (4) pot fi scrise astfel:

$$i = s.c.\ \mu A \tag{6}$$

$$c = \frac{i}{s}\ \text{p.p.m.} \tag{7}$$

Ultima relaţie arată că prin simpla citire a intensităţii curentului dat de pilă şi raportarea ei la sensibilitatea pilei, se obţine concentraţia în p.p.m. a urmelor de oxigen din gazul de cercetat. În tot timpul analizei condiţiile de lucru menţionate trebuie păstrate constant.

Aparatura

Aparatul pentru dozarea alternativă a urmelor de oxigen din gaze şi lichide este arătat în figurile 1 şi 2. Componentele principale ale aparatului sînt: pila galvanică, electrolizorul, pipeta pentru luat probe de lichid (fig. 3), turnurile de purificare a gazului purtător şi aparatele de măsură şi înregistrare.

Pila galvanică (fig. 2, *14*) este construită dintr-un miez rigid din tablă de oţel sau dintr-un tub de sticlă închis la ambele capete, peste care se înfăşoară o foiţă de plumb de 0,2—0,3 mm grosime. Foiţa de plumb este învelită cu o hîrtie cromatografică Whatman (0,3—0,35 mm), care constituie diafragma pilei impregnată cu soluţie de KOH 24%. Diafragma este, la rîndul ei, învelită cu o sită de argint de 36×160 mm, avînd mai mult de 310 ochiuri/cm². Întreg ansamblul este legat cu un fir de argint de ∅ = 0,3 mm, alcătuind astfel un «pachet». Capătul liber al acestui fir constituie polul pozitiv al pilei, iar al doilea fir de argint, care este în contact cu foiţa de plumb, constituie polul negativ. Aceste fire se leagă la aparatul de măsură (microampermetru înregistrator). Pila este fixată într-un tub de sticlă cu ajutorul unui dop de cauciuc prin care străbat cele două fire de argint şi tubul de sticlă al unui robinet cu o cale. Diafragma pilei se impregnează, lăsînd să pătrundă soluţie de KOH 24% prin partea inferioară a tubului de sticlă, apoi se face vid pentru îndepărtarea aerului din porii diafragmei. După impregnare, se lasă să se scurgă soluţia. Celula galvanică a aparatului astfel pregătită se poate utiliza. Pentru aceasta se montează în aparat, iar aerul este îndepărtat cu un curent de gaz (azot, argon, heliu şi altele) lipsit de oxigen, pînă ce indicatorul microampermetrului scade pînă la 1—2 μA.

Electrolizorul (fig. 2, *11*) este realizat din sticlă şi serveşte ca sursă de oxigen prin electroliza soluţiei de KOH pe care o conţine, pentru etalonarea aparatului (stabilirea sensibilităţii pilei galvanice). Electrolizorul este identic cu cel al lui P. Hersch [16]. Electrozii sînt din fir de platină (∅ = 0,8—1 mm), sudaţi în sticlă la distanţă de circa 15 mm unul de altul. Catodul este încovoiat şi are o lungime de 20—25 mm, iar anodul are o lungime de numai 1—2 mm, pentru a se realiza o densitate de curent suficientă. Electrolizorul conţine 10—15 ml soluţie de KOH 24% care este reciclată de curentul de gaz în timpul funcţionării aparatului. Reciclarea permite stabilirea rapidă a echilibrului de la electrozi în timpul electrolizei, precum şi degajarea soluţiei de produsele electrolizei (oxigen şi hidrogen). Hidrogenul degajat împreună cu oxigenul nu deranjează etalonarea. Soluţia din electrolizor, avînd aceeaşi concentraţie ca şi cea de impregnare a diafragmei pilei, împiedică uscarea acesteia şi deci permite funcţionarea îndelungată a aparatului. (Un aparat pentru dozarea urmelor de oxigen în etilenă a funcţionat cu intermitenţă circa un an şi jumătate.)

Circuitul electric al electrolizorului cuprinde: un redresor stabilizator de curent care furnizează un curent continuu stabilizat de 70—80 V, o rezistenţă fixă de 500—1 000 kΩ şi un microampermetru cu scala 0—300 μA, legate în serie.

Pipeta pentru luat probe de lichid este o pipetă de sticlă de circa 2 ml, gradată în 0,05 ml, cu care se pot lua probe măsurate de lichid în absenţa aerului (fig. 3).

La capătul inferior are trei robinete cu o cale, ale căror manipulări permit: purjarea pipetei cu azot pur, luarea probei de lichid, ridicarea probei de lichid în bula pipetei unde are loc desoxigenarea lichidului. Eventualele combinaţii cu sulf care prin degajare ar putea ajunge în pilă otrăvind-o, sînt reţinute de un tampon din vată de argint.

Turnurile de purificare a gazului purtător (fig. 2, *7*). Etalonarea pilei, precum şi purjarea întregului aparat de aerul ce poate difuza prin legăturile de cauciuc etc., necesită un gaz purtător aproape lipsit de oxigen (cel mult 0,5—1 p.p.m.). Aceasta se realizează cu ajutorul unuia sau a două turnuri de purificare umplute cu piroluzită [24, 25]. Turnul de purificare este constituit dintr-un turn de sticlă greu fuzibilă umplut cu piroluzită naturală mărunţită în granule de 2—3 mm. Se încălzeşte cu o rezistenţă electrică pentru reducerea piroluzitei în

curent de hidrogen şi transformarea ei în protoxid de mangan. Această reducere are loc la temperatura de 300—350°C. Protoxidul de mangan obţinut este de culoare verde-pal şi are o capacitate mare de a reţine oxigenul molecular din gazele inerte la temperatura ordinară. Pe măsură ce oxigenul din gaz reacţionează cu MnO, culoarea verde-pal a acestuia virează treptat în brun, din cauza transformării în oxid superior. Cînd aproape tot stratul de granule a devenit brun, se procedează la o nouă reducere cu hidrogen. Reducerea se poate repeta de nenumărate ori. Cu un astfel de turn (volum circa 100 ml) s-a putut îndepărta aproape complet oxigenul din azot, hidrogen, etilenă etc. pînă la o concentraţie de maximum 1—2 p.p.m. Cu două turnuri concentraţia de oxigen scade la 0,5—1 p.p.m.

Aparatele de măsură şi înregistrare. În cazul dozării urmelor de oxigen în gazele inerte (azot, hidrogen, etilenă, propilenă etc.), ca aparate de măsură se întrebuinţează fie un microampermetru cu scala de 0—100 μA, fie un microampermetru înregistrator de tipul Hartmann-Braun, sau oricare alt tip, care prin şuntare corespunzătoare să poată da indicaţii în domeniul 0—100 μA. Pentru dozarea urmelor de oxigen din lichide (apă—solvenţi organici—soluţii) se foloseşte un milivoltmetru înregistrator cu scala de 2—8 mV.

Modul de lucru

A. Dozarea oxigenului din gazele inerte

Etalonarea aparatului. Etalonarea se realizează cu ajutorul electrolizorului, care furnizează oxigenul rezultat din electroliza soluţiei de KOH 24%, sub un curent continuu constant de intensitate I_e, μA. Oxigenul dezvoltat este antrenat de gazul purtător cu un debit de 100 ml/min şi vehiculat prin celula galvanică, iar curentul i_e dat de pilă, este indicat de un microampermetru.

Azotul, deşi este purificat în turnurile cu MnO, are totuşi un conţinut de 0,5—1 p.p.m. O_2, care produce un curent galvanic de intensitate i_0. Acesta trebuie considerat ca punctul zero al pilei în cazul etalonării, astfel că randamentul galvanic şi sensibilitatea vor deveni:

$$\eta = \frac{i_e - i_0}{I_e} \tag{8}$$

$$s = 0{,}287.v.\frac{i_e - i_0}{I_e}.p.\frac{273}{T}\ \mu A/p.p.m.\ O_2 \tag{9}$$

Conţinutul în oxigen al azotului purificat va fi:

$$c = \frac{i_0}{S}\ \text{p.p.m.} \tag{10}$$

Etalonarea trebuie efectuată în fiecare zi la începutul determinărilor. Sensibilitatea obţinută de noi a fost de 3—5 şi chiar 6—7 μA/1 p.p.m. O_2.

Dozarea urmelor de oxigen. După determinarea sensibilităţii aparatului, se întrerupe curentul de electroliză. Prin electrolizor ca şi prin pilă se lasă în continuare să treacă gazul lipsit de oxigen, pînă cînd curentul pilei revine aproape de zero. Se opreşte curentul de gaz (azot purificat), iar prin intermediul robinetului cu trei căi (fig. 2) se face legătura cu sursa gazului de analizat. Acesta este trecut prin aparat (nu şi prin pilă) pînă la completa purjare a aparatului (10—15 min). După ce s-a fixat debitul de 100 ml/min gazul de analizat este trecut prin celula galvanică, iar după stabilirea echilibrului intensitatea curentului galvanic i_1 indicată de microampermetru (fig. 2, *18*) este introdusă în relaţia (7), obţinîndu-se astfel conţinutul de oxigen:

$$c_1 = \frac{i_1}{s}\ \text{p.p.m.}$$

Dacă înainte de a trece gazul prin celulă zeroul microampermetrului este de i_{01}, μA, atunci intensitatea curentului dată de concentraţia c_1 a oxigenului din gaz va fi:

$$i_1 - i_{01},$$

iar:

$$c_1 = \frac{i_1 - i_{01}}{s}\ \text{p.p.m.}$$

Conţinutul minim de oxigen care a putut fi dozat în etilenă a fost de 0,7 p.p.m.

B. Dozarea oxigenului în lichide

Tehnica cea mai potrivită în acest scop este de a îndepărta oxigenul din lichid cu un gaz purtător inert lipsit aproape complet de oxigen (0,5—1 p.p.m.) şi analizat în continuare în celula galvanică. În acest scop s-a utilizat pipeta specială (fig. 3) care serveşte în acelaşi timp la luarea probei şi ca incintă pentru îndepărtarea oxigenului cu ajutorul gazului purtător.

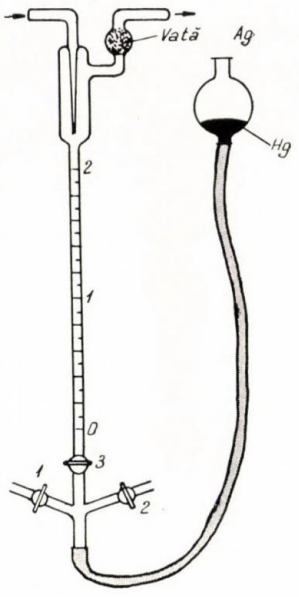


Fig. 3

Etalonarea. Se saturează cu aer apa distilată la temperatura camerei, prin barbotare timp de 15—30 min. Se face apoi legătura cu pipeta prin robinetul lateral drept *2* şi se lasă să curgă apa pînă cînd se umple tot spaţiul dintre cele trei robinete (fig. 3). Se închid robinetele *1* şi *2* şi se deschide robinetul *3* al pipetei. Se ridică cu precauţie para de sticlă cu mercur ridicînd astfel proba în pipetă. Se citeşte repede mărimea probei în pipetă, apoi se ridică în incinta de degazare. Nivelul mercurului trebuie să fie cu puţin sub capătul inferior al capilarei. Prin proba de lichid trece un curent de gaz fără oxigen (azot purificat, etilenă) cu un debit constant de 100—150 ml/min. Gazul purtător îndepărtează tot oxigenul din proba de lichid, transportîndu-l în celulă, iar curentul galvanic produs este înregistrat de un milivoltmetru electronic, care înscrie o curbă în formă de clopot. Conţinutul de oxigen din apa saturată cu aer la temperatura ordinară $t°$ este tabelat după datele obţinute de Winkler [26].

Se măsoară suprafaţa înregistrată pentru proba de apă saturată cu aer la $t°$ şi se calculează cantitatea de oxigen, în grame, care corespunde la 1 mm² de suprafaţă, după relaţia:

$$Ag\ O_2/mm^2 = \frac{a.b.\ 0{,}21.32}{1\ 000.0{,}082.T.S_e} \tag{11}$$

în care:

a	reprezintă	litri de O_2 dizolvat în litrul de apă saturată cu aer la temperatura $t°$;
b	—	proba de apă saturată cu aer măsurată în ml şi introdusă în aparat, căreia îi corespunde suprafaţa S_e în mm²;
0,082	—	constanta gazelor, l. atm/grd. mol;
0,21	—	presiunea parţială a oxigenului din aer;
T	—	temperatura de saturare cu aer a apei, °K.

Cantitatea de oxigen corespunzătoare unui mm² de suprafaţă determinată în felul acesta, reprezintă sensibilitatea aparatului şi cu ajutorul acestei valori se calculează oxigenul în probele de analizat. Ca şi în cazul determinărilor oxigenului în gaze, etalonarea se face în fiecare zi înainte de începerea determinărilor. Domeniul de aplicare este cuprins între 0 şi 100 p.p.m. oxigen, cu sensibilitate de 2—3 p.p.m.

Modul de lucru nu diferă de cel de la etalonare. Se atrage atenţia asupra manipulării cu repeziciune a parei cu mercur pentru ridicarea probei din pipetă şi citirea volumului acesteia, aşa încît gazul purtător să antreneze dintr-odată oxigenul din probă, pentru a obţine în înregistrator o curbă sub formă de clopot, uşor de măsurat. Cînd înregistratorul revine la linia de bază înseamnă că a fost îndepărtat tot oxigenul din probă. Durata unei determinări este de aproximativ 6—7 min.

Se măsoară suprafaţa înregistrată, iar conţinutul în oxigen al probei analizate, ţinînd seama de relaţia (11), este dat de relaţia:

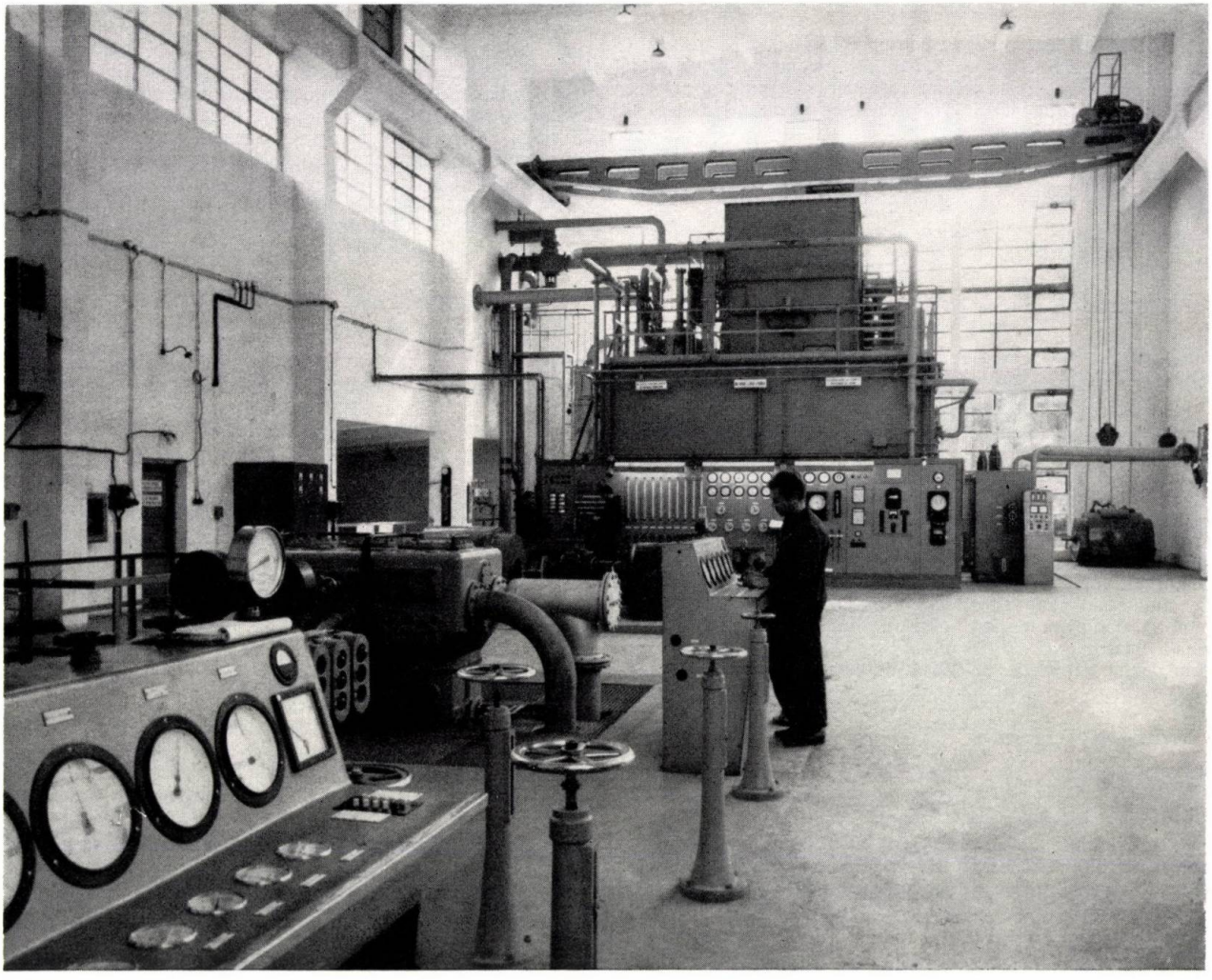
$$C\ \text{p.p.m.}\ O_2\ (\text{în greutate}) = A.\frac{S_p \cdot 1\ 000}{c.d.},$$

în care S_p este suprafața înregistrată pentru oxigenul conținut în proba de c ml lichid, cu densitatea d.

În concluzie, metoda și aparatul descrise permit determinarea urmelor de oxigen în gaze și lichide în domeniul de concentrație 0—20 p.p.m. pentru gaze și 0—100 p.p.m. pentru lichide. Pentru concentrații mai mari este necesară diluția. Metoda este continuă pentru gaze și discontinuă pentru lichide. Durata de funcționare a pilei cu sensibilitate bună (3—4 μA) este de cîteva luni. După aceasta ea se reface, înlocuindu-se numai electrodul de plumb care se consumă. Mai prezintă și alte avantaje, ca: ușor de construit, rapiditate a determinărilor și manipulare simplă.

Bibliografie

1. Lehrer, O. și Haas, P. Brev. germ. 12472/1940.
2. Pauling, L., Wood, R. E. și Sturdivant, J. H. În: J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1946, p. 795.
3. Ackermann, N. citat după Guerin, H. Traité de manipulation et d'analyse des gaz, Masson et Co. Paris, 1952.
4. Larson, A. și White, E. G. În: J. Amer. Chem. Soc. **44**, 1922, p. 20.
5. Cohn, T. În: Analyt. Chem. **19**, 1947, p. 832.
6. Brandy, L. I. În: Ind. Eng. Chem. **20**, nr. 11, 1928, p. 48.
7. Karasek, I. și alții. În: Ind. Eng. Chem. **28**, nr. 2, 1936, p. 56.
8. Waszak, St. În: Chem. Anal. (Warsaw) **2**, 1957, p. 376—384.
9. Egalon, R., Iaresck, F., Tella R. și Copin, C. În: Ind chim. Belge — Al XXXI-lea Congres Internațional de Chimie Industrială, Liège nr. 9, sept. 1958, p. 844.
10. Šourek, R. și Rečka Alf. În: Chem. Průmysl, **9**, 1959, p. 71.
11. Mac Hattie, I. J. W. și Macanadric, J. E. În: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9, 1937, p. 364.
12. Brooko, Fr. R., Dimbat, M., Treseder, R. S. și Lykken, L. În: Analyt. Chem. **24**, 1952, p. 520.
13. Wise, W. S. În: Chem. Ind. London, 1948, p. 37—38.
14. Beckman, P. În: Chem. Ind. 1948, p. 791.
15. Perovici, C. și Dimitriu, A. În: Rev. Chim. **7**, nr. 6, iun. 1956, p. 344.
16. Hersch, P. Dechema Monographien **27**, 1956, p. 328; Chim. Analyt. **41**, 1959, p. 189; Anal. Chem. 32, 1960, p. 1 030.
17. Tödt, Fr. Elektrochemische Sauerstoffmessungen, W. de Gruyter și co, Berlin, 1958.
18. Wall, R. F. În: Ind. Eng. Chem. **49**, nr. 10, 1958, p. 77 *A* — 78 *A*.
19. Baker, W. I., Combs, I. F., Zinn, T. L., Wotring, A. W. și Wall, R. F. În: Ind. Eng. Chem. **51**, 1959, p. 727.
20. Keidel, F. A. În: Ind. Eng. Chem. **52**, 1960, p. 49 *a*.
21. Novak, K. și Slavik, Vl. În: Chem. Průmysl, **12**, 1962, p. 193.
22. Bucur, R. V. În: Rev. Chim., **13**, 1962, p. 489.
23. Knapp, W. G. În: Analyt. Chem. **31**, 1959, p. 1 463 *i*.
24. Pete, O., Zugrăvescu, Gh. P., Popovici, A., Săndulescu, D. Comunicările Institutului de cercetări chimice, București, **III** 1964.
    Haneș, A., Săndulescu, D. și Lupu, C. În: Rev. Chim. **12**, nr. 7, 1961, p. 40.
25. Cockett, H. H. În. C. A. **51**, 1957, p. 6 128 *d*; Brit. Pat. 737037, sept. 1956.
26. Winkler, L. W. În: C.A. 5, p. 2 516; Ber. **21**, 1888, p. 2 843.



Fabrica de oxigen de la Combinatul chimic—Făgăraș.

SCURTE COMUNICARI

I. Drăguşin şi N. Totir: **O nouă metodă de analiză a amestecurilor de acid sulfuric cu alchilsulfaţi**

Metoda curentă de analiză a amestecurilor de acid sulfuric şi sulfaţi acizi de alchil, obţinute prin adiţionarea acidului sulfuric la olefine în vederea obţinerii alcoolilor sintetici corespunzători, este greoaie şi de lungă durată. Ea prevede dozarea aciditătii iniţiale prin titrare pe gheaţă cu NaOH. Se dozează astfel global conţinutul în acid sulfuric şi sulfat acid. După fierbere sub reflux se titrează în continuare sulfatul acid rezultat prin hidroliza sulfatului neutru.

Pentru determinarea separată a conţinutului în sulfat acid o probă se concentrează repetat aproape de sec, în vederea hidrolizei totale a sulfatului acid în acid sulfuric şi se titrează apoi cu NaOH. Prin diferenţa faţă de aciditatea iniţială se determină separat conţinutul în acid sulfuric şi în sulfat acid. În acest caz, însă, rezultatele obţinute sînt mult mai mici decît cele reale, deoarece hidroliza nu este totală.

În această lucrare se descrie o nouă metodă de analiză, simplă şi expeditivă, care dă rezultate reale. Metoda elaborată permite dozarea componenţilor acizi în aceeaşi probă, în prezenţa aceluiaşi indicator, determinările efectuîndu-se la temperatura camerei.

Principiul metodei

Se determină aciditatea amestecului prin titrare cu NaOH în prezenţă de fenolftaleină, după care se adaugă $BaCl_2$ în mic exces sau se titrează iniţial cu $Ba(OH)_2$. Totodată precipită şi $BaSO_4$ corespunzător conţinutului în H_2SO_4, *în timp ce sărurile de bariu ale sulfaţilor acizi sînt solubile.* În continuare se titrează ionii Ba^{2+} în exces din soluţie cu complexon III tetrasodat($YNa_2H_2 + 2NaOH = YNa_4 + H_2O$) pînă se obţine din nou virarea indicatorului, aşa cum s-a descris într-o lucrare anterioară [1].

Titrarea complexometrică se poate face şi în prezenţă de rodizonat de sodiu sau ftaleincomplexon[2]. În ultimul caz ftaleincomplexonul este utilizat atît pentru determinarea aciditătii amestecului cît şi pentru determinarea complexometrică a Ba^{2+} în exces din soluţie.

Modul de lucru

1. Amestecuri-etalon. Metoda a fost verificată pe amestecuri-etalon de H_2SO_4 şi sulfat acid de etil obţinut prin hidroliza sulfatului neutru de etil pur.

Se fac amestecuri sintetice de H_2SO_4 şi $C_2H_5SO_4A$ care sediluează cu apă la 100 ml. Se determină aciditatea totală prin titrare cu NaOH 0,1 *n* în prezenţă de fenolftaleină

Tabela 1

DETERMINĂRI PE AMESTECURI-ETALON

Nr. probei	Conţinut real, g		Determinat prin analiză, g	
	H_2SO_4	$C_2H_5SO_4A$	H_2SO_4	$C_2H_5SO_4A$
1	0,0490	0,0374	0,0488	0,0378
2	0,0490	0,0453	0,0490	0,0450
3	0,0980	0,0852	0,0982	0,0874
4	0,0980	0,1246	0,0982	0,1238

pînă la coloraţie roz, după care se adaugă o cantitate exactă măsurată de $BaCl_2$ în mic exces. Prin adăugare de $BaCl_2$ precipită numai H_2SO_4 sub formă de $BaSO_4$, sarea sulfatului acid rămînînd în soluţie. Soluţia decolorată prin micşorarea *p*H-ului datorită adăugării de $BaCl_2$, este adusă la neutru faţă de fenolftaleină (foarte slab roz, aproape incolor) cu cîteva picături de NaOH 0,1 *n*.

Se determină apoi Ba^{2+} în exces din soluţie prin titrare cu complexon III tetrasodat 0,1 *n* pînă se obţine din nou coloraţia roz.

Se poate face titrarea alcalimetrică direct cu $Ba(OH)_2$, în care caz nu mai este necesară adăugarea de $BaCl_2$. În acest caz, însă, metoda dă erori la cantităţi mici de sulfaţi acizi, deoarece nu este asigurat excesul de Ba^{2+} (2—3 ml) necesar precipitării cantitative a H_2SO_4.

Se obţin rezultate precise şi reproductibile (tabela 1).

2. Amestecuri industriale de acid sulfuric şi sulfat acid de izobutil. Aceste amestecuri se obţin la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice-Oneşti prin reacţia dintre izobutenă şi acid sulfuric, obţinîndu-se produse brune cu impurităţi în suspensie.

Pentru determinări se agită probele şi se pipetează într-o fiolă 2,8—3 ml amestec (~3 g) care se cîntăreşte exact. Se aduce la balon cotat de 500 ml din care se pipetează 25 ml pe care se fac determinările în modul cunoscut.

În tabela 2 se dau rezultatele obţinute în paralel cu probe în care determinarea H_2SO_4 a fost făcută gravimetric.

Durata unei analize este de 30 min.

În caz că probele conţin sulfaţi neutri, după determinarea aciditătii amestecului la rece se fierbe 5 min şi se titrează apoi sulfatul acid rezultat prin hidroliza sulfatului neutru.

Tabela 2

DETERMINĂRI PE PROBE INDUSTRIALE DE ACID SULFURIC ŞI SULFAT ACID DE IZOBUTIL

Nr. probei	Metoda volumetrică		Metoda gravimetrică	
	H_2SO_4, %	C_4HgSO_4H, %	H_2SO_4, %	C_4HgSO_4H, %
1	52,98	13,74	52,87	13,29
2	53,20	13,40	53,21	13,48
3	53,71	11,73	53,78	11,52
4	53,74	11,62	53,90	12,02

1. Drăguşin, I. În: Rev. Chim., **12**, nr. 7, 1961, p. 420.
2. Drăguşin, I. În: Rev. Chim. **11**, nr. 2, 1960, p. 110—112.

Lucrare efectuată la Combinatul chimic — Borzeşti în iunie 1964.

B. Calmanovici: **Metodă rapidă pentru determinarea potasiului**

Metoda discutată se bazează pe formarea precipitatului abundent de $K_2NaCo(NO_2)_6$ la contactul unei soluţii

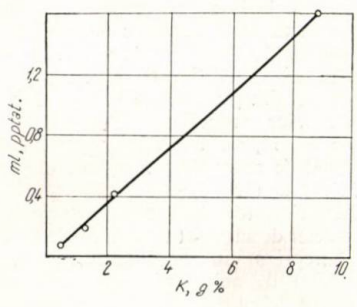


Fig. 1.

conţinînd K cu cobaltonitritul de sodiu $Na_3Co(NO_2)_6$. Precipitatul se formează numai în cazul soluţiilor concentrate de $Na_3Co(NO_2)_6$.

S-a lucrat cu o soluţie obţinută din 5 g reactiv şi 10 ml apă distilată. În cilindri de 10 ml, cîte 1 ml din soluţiile conţinînd 0,45; 1,35; 2,25; 9 g% K se tratează cu cîte 1 ml soluţie reactiv. Ulterior se aduce totul la 5 sau 10 ml cu apă distilată. În timp de cîteva minute precipitatul se depune, după care se citeşte volumul respectiv. În felul acesta se poate trasa curba de etalonare din figura 1 (volum precipitat către cantitate K).

Pentru a verifica dacă cantitatea de reactiv este suficientă s-au efectuat determinări mărind de cinci ori cantitatea de soluţie de $Na_3Co(NO_2)_6$, adăugată unui ml probă. Volumul de precipitat nu s-a modificat, ceea ce demonstrează că 1 ml soluţie reactiv este suficient.

Na, Ca, Mg, NH_4 nu produc precipitate cu $Na_3CO(NO_2)_6$, din acest motiv K poate fi determinat în prezenţa lor.

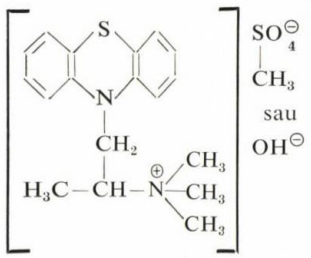
Metoda poate fi aplicată fie folosind curba de etalonare, fie comparînd proba de determinat cu o serie de etaloane dinainte pregătite.

1. Pascal, P. Nouveau traité de chimie minerale, II, Masson et Comp., 1963.
2. Sandell, E. B. Colorim. Determ. of traces of Metals, ed. III, Interscience publishers, inc New-York, London, 1959.

H. Beral, B. Wermescher, L. Murea, M. Madgearu, E. Cuciureanu:

Dozarea amperometrică a Multerganului

Sub denumirea de Multergan firma Specia produce un derivat fenotiazinic de sinteză cu următoarea structură:



Produsul se găseşte sub formă de metilsulfat sau hidrat.

Indicaţiile firmei producătoare prevăd dozarea colorimetrică care se bazează pe formarea unui complex cu metiloranj.

Studiind dozarea prometazinei şi clorpromazinei, derivaţi înrudiţi cu produsul Multergan din punctul de vedere al structurii chimice, autorii au obţinut rezultate foarte bune prin titrarea amperometrică cu sulfat de ceriu 0,01 *n* atît ca atare cît şi în forme farmaceutice.

Cunoscînd totodată comportarea diferită a celor două substanţe amintite, autorii au întreprins un studiu amănunţit al condiţiilor de aciditate, tensiune şi ritm de titrare, în care oxidarea Multerganului decurge în mod satisfăcător.

Tabela 1

DOZAREA METILSULFATULUI DE MULTERGAN

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, mg	Cantitatea găsită, %	Eroare faţă de medie	
1	59,9	99,98	+0,43	$M = 99,55$
2	43,4	100,46	+0,91	
3	37,8	98,90	−0,65	$A = 99,5 \pm 0,25$
4	39,9	99,18	−0,37	
5	44,9	100,03	+0,48	
6	43,0	100,18	+0,63	
7	36,8	99,21	−0,34	
8	50,2	99,76	+0,21	
9	50,4	99,02	−0,53	
10	50,7	99,64	+0,09	
11	30,7	99,13	−0,42	
12	29,0	99,66	+0,11	
13	29,6	99,02	−0,53	
14	30,6	99,79	+0,24	
15	35,8	99,27	−0,28	
16	39,2	99,52	−0,03	

În vederea stabilirii tensiunii optime aplicate la electrozi tensiunea s-a variat între 20 şi 200 mV.

Curbele de titrare obţinute sînt aproape identice, ceva mai favorabile la tensiuni mici, deoarece partea curbei după punctul de inflexiune este mai regulată.

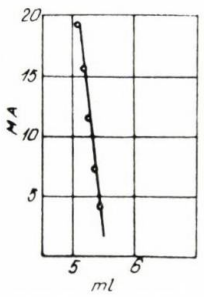


Fig. 1.

Intervalul de concentraţie a H_2SO_4, care permite dozarea în condiţii bune, este mai larg în cazul Multerganului decît la ceilalţi derivaţi studiaţi; efectuînd titrarea la diferite concentraţii cuprinse între 0,1 şi 4 *n* s-a constatat că se obţin curbe foarte bune în tot intervalul.

Tabela 2

DOZAREA HIDRATULUI DE *N*-(2′-TRIMETILAMONIU-2′-METILETIL) FENOTIAZINĂ DIN MULTERGAN DRAJEURI

Nr. crt.	Cantitatea de pulbere de drajeu luată în lucru, g	Cantitatea de substanţă activă găsită, g/drajeu	Eroare faţă de medie	
1	0,1737	0,0997	−0,0006	$M = 0,1003$
2	0,2018	0,1003	0,0000	
3	0,1819	0,1001	−0,0002	
4	0,1947	0,0998	−0,0005	
5	0,2845	0,0995	−0,0008	
6	0,1797	0,1013	+0,0010	
7	0,1863	0,0994	−0,0009	
8	0,2852	0,1020	+0,0017	
9	0,2171	0,1007	+0,0004	
10	0,2385	0,1002	−0,0001	

Reacţia de oxidare a Multerganului cu $Ce(SO_4)_2$ decurge cu o viteză relativ mică, din care cauză ritmul de titrare influenţează rezultatele. Adăugînd la titrări diferite acelaşi volum de soluţie titrată la intervale de 15, 30, 45 sau 60 s se constată că la 45 s rezultatele sînt cele mai bune.

Forma curbei de titrare ca şi comportarea soluţiei în timpul titrării sînt asemănătoare ca la dozarea prometazinei. Creşterea şi descreşterea intensităţii de curent sînt însoţite de apariţia unei coloraţii roşii; aceasta se intensifică şi atinge un maximum, apoi intensitatea coloraţiei scade din nou şi se decolorează la atingerea valorii minime a curentului; după aceea apare o coloraţie galbenă aurie, care se intensifică la fiecare adăugare de sulfat de ceriu.

Pe baza studiului efectuat autorii au stabilit următoarea tehnică de lucru:

Se cîntăreşte exact o cantitate de aproximativ 0,03—0,05 g substanţă într-un pahar Berzelius de 50—100 ml capacitate şi se dizolvă într-un amestec format din 5 ml H_2SO_4 20% şi 15 ml apă. Se scufundă doi electrozi de platină în soluţie, la care se aplică o tensiune de 50 mV şi se titrează sub continuă agitare cu sulfat de ceriu 0,05 *n*, adăugînd circa 3/4 din soluţia titrată, cîte 0,1 ml la 10 s, iar restul titrării se efectuează în ritm mai lent, adăugînd cîte 0,1 ml la 45 s.

Punctul de echivalenţă se obţine prin întocmirea unui grafic, inflexiunea avînd alura redată în figura 1 (pe axa ordonatelor se înscriu valorile intensităţii curentului, iar pe axa absciselor ml soluţie titrată adăugată).

1 ml soluţie $Ce(SO_4)_2$ 0,05 *n* corespunde la 0,010264 g $C_{19}H_{26}O_4N_2S_2$ (metilsulfat) sau 0,007911 g $C_{18}H_{24}ON_2S$ (hidrat).

Rezultatele sînt redate în tabela 1.

Bazat pe studiul efectuat s-a aplicat metoda de determinare a Multerganului (hidrat) direct din drajeuri fără o prealabilă separare şi s-au obţinut rezultate bune după următoarea tehnică:

Se stabileşte greutatea medie a drajeurilor, se triturează 10 drajeuri pînă la obţinerea unei pulberi fine şi omogene, se cîntăreşte cantitatea corespunzătoare la circa 0,05 g substanţă activă. Se agită pulberea cu un amestec de 5 ml H_2SO_4 20% şi 15 ml apă şi se efectuează titrarea în condiţiile descrise la determinarea substanţei pure.

Rezultatele sînt cuprinse în tabela 2.

Concluzii

Autorii au pus la punct o nouă metodă de dozare pentru metilsulfat de *N*-(2′-trimetilamoniu-2′-metiletil) fenotiazină (Multergan), care constă în titrarea amperometrică cu doi electrozi de platină, folosind soluţia de sulfat de ceriu 0,05 *n* drept agent de titrare.

Tehnica stabilită se bazează pe un studiu amănunţit al factorilor care influenţează determinarea. Rezultatele sînt reproductibile şi exacte, eroarea fiind de ± 0,25%.

Metoda permite dozarea hidratului de *N*-(2′-trimetilamoniu-2-metiletil) fenotiazină din Multergan drajeuri, fără o separare prealabilă, eroarea fiind de ± 0,6%.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice.

Noutăți tehnico-științifice

În U.R.S.S. se folosesc soluții apoase de piridină ca solvent selectiv pentru extracția hidrocarburilor aromatice din fracțiunile petroliere, ca înlocuitor al furfurolului. Alegerea piridinei s-a făcut ținînd seamă de punctul de fierbere coborît al piridinei, de stabilitatea sa termică și chimică și de acțiunea corosivă slabă. Procedeul de extracție constă în tratarea fracțiunilor petroliere preîncălzite cu vapori de apă și de piridină la temperatura de aproximativ 130°C. Amestecul este tratat în contracurent cu o soluție apoasă de piridină, obținîndu-se un produs lipsit de apă, care conține 30% piridină, și un altul care conține 10% apă, 10% hidrocarburi și 8% piridină.

Piridina este recuperată prin distilare și reciclată, iar hidrocarburile sînt de asemenea separate prin distilare.

★

În S.U.A. s-a pus la punct un nou procedeu de hidrogenare selectivă a fracțiunilor petroliere bogate în hidrocarburi aromatice. De exemplu, acest procedeu permite eliminarea diolefinelor și a compușilor acetilenici prezenți în produsele obținute prin procedeele de hidrogenare obișnuite.

Procedeul menționat permite, de asemenea, hidrogenarea selectivă a tuturor fracțiunilor nesaturate, cu excepția produselor aromatice în scopul obținerii unor amestecuri de hidrocarburi lipsite de olefine, în vederea extragerii din acestea a hidrocarburilor aromatice.

Catalizatorul de hidrogenare folosit nu este sensibil la compuși ai sulfului sau ai azotului și poate fi regenerat cu ușurință.

★

Cu prilejul unei conferințe internaționale organizate la Helsinki în domeniul îngrășămintelor s-a prezentat o nouă metodă de fabricare a fosfatului monoamonic care permite introducerea acestui produs în îngrășămintele complexe granulate, folosind procedeul de granulație S. A. I. Fosfatul de amoniu este introdus sub formă pulverizată și conține 6—12% umiditate. Sub această formă el poate fi încorporat cu ușurință în îngrășămintele granulate conținînd azot, fosfor și potasiu, amestecul conservîndu-și proprietățile în timpul depozitării și utilizării. Încercările de a granula fosfatul de amoniu cristalizat efectuate pînă acum nu au dus la rezultate satisfăcătoare.

În S.U.A. s-a construit o instalație pentru fabricarea bioxidului de titan prin clorurare, cu o capacitate de producție de 20 000 t/an. Tetraclorura de titan obținută prin clorurarea minereurilor de titan este arsă cu ajutorul gazelor combustibile, cu formare de particule de bioxid de titan, clor și alte gaze. Pigmentul din gaze este separat prin procedeele uzuale, iar clorul absorbit, pentru a fi reutilizat la fabricarea tetraclorurii de titan. Gazele reziduale sînt apoi spălate cu lapte de var pentru neutralizarea aciditații înainte de a fi evacuate în atmosferă.

★

În California (S.U.A.) s-a pus la punct un procedeu pentru fabricarea acidului polifosforic cu 70% P_2O_5 prin combustie submersă. În acest procedeu, care apare ca o perfecționare a procedeului de concentrare a acidului fosforic diluat prin combustie submersă, materiile prime sînt introduse pe la baza reactorului, unde întîlnesc produsele de combustie; gazele rezultate din reactor sînt trecute printr-un separator de ceață și introduse într-o coloană de spălare cu apă, de unde acidul polifosforic format este trecut printr-un răcitor și apoi trimis la depozitare. Randamentul în P_2O_5 este de 99,8%, iar pierderile de fluor de numai 15 p.p.m. Se afirmă că reducerea la maximum a pierderilor de P_2O_5 se datorește formei deosebite a reactorului și controlului precis al temperaturii gazului.

★

În Canada s-a elaborat la nivel de pilot un nou procedeu de obținere a acidului fosforic pe cale umedă prin atacul rocilor fosfatice cu acid azotic în locul procedeului clasic de atac cu acid sulfuric. Autorii acestui procedeu menționează ca un avantaj important faptul că se realizează economii prin valorificarea calciului conținut în rocile fosfatice, transformîndu-l în azotat de calciu care poate fi utilizat ca îngrășămînt sau pentru fabricarea azotatului de amoniu. Ca solvent pentru extracția acidului azotic și fosforic se folosește alcoolul izoamilic, care nu este miscibil cu soluțiile apoase de azotat de calciu. Noul procedeu permite o extracție de 96% din conținutul total de P_2O_5 din roci.

★

Departamentul de tehnologie chimică al Institutului indian de cercetări din Bangalore a studiat din punct de vedere tehnic și economic fabricarea într-o singură fază a oxidului de etilenă din alcool etilic, obținînd un randament maxim de 21% oxid de etilenă. Dacă prețul de vînzare actual al oxidului de etilenă se menține, după rezultatele obținute pînă în prezent fabricarea acestuia din alcool etilic apare interesantă.

★

În Japonia s-a constatat că prezența diciandiamidei în cianamidă, contrar cunoștințelor de pînă acum, nu dăunează culturilor de orez. Ținînd seamă și de faptul că prezența acestui din urmă compus întîrzie descompunerea cianamidei în sol, s-a trecut la fabricarea unui îngrășămînt cu un conținut de 90% cianamidă și 10% diciandiamidă.

★

În R. S. F. Iugoslavia au început extracția și prelucrarea minereurilor de uraniu din mina de la Kalna printr-un procedeu care permite o extracție completă. Extinderea fabricației de uraniu este necesară pentru asigurarea combustibilului nuclear cu care trebuie echipată prima centrală nucleară iugoslavă ce se va construi pînă în anul 1970.

★

În Anglia a început să fie utilizat un nou sistem de izolare a conductelor îngropate împotriva coroziunii, care s-a dovedit a fi superior tuturor mijloacelor folosite pînă în prezent atît ca durată cît și ca eficacitate. Noul sistem de izolare constă din îmbrăcarea conductei metalice cu o conductă din polietilenă de diametru mai mare, avînd o grosime a peretelui de minimum 3 mm. Polietilena rezistă foarte bine la componenții solului, ca apa, sărurile, produsele oxidante, precum și la majoritatea acizilor și alcaliilor. Între pereții celor două conducte concentrice se introduce poliuretan spumos cu porii închiși. Acest material nu absoarbe umiditatea chiar dacă conducta exterioară din polietilenă este perforată. De asemenea, el asigură o izolație foarte bună împotriva curenților vagabonzi. În mod practic conductele se livrează gata izolate de către uzina furnizoare, la montajul lor urmînd a se asigura prin același sistem izolarea îmbinărilor.

★

Institutul de cercetări pentru petrol și gaze naturale de la Vesprem — R. P. Ungară a pus la punct o nouă metodă de

rafinare a produselor petroliere cu ajutorul silicagelului. Procedeul este aplicat pe scară industrială la rafinăria de la Pet pentru rafinarea uleiurilor şi constă dintr-o singură trecere a fracţiunilor destinate rafinării printr-o coloană umplută cu gel de silice. În comparaţie cu procedeele existente noul procedeu permite o reducere a costurilor de rafinare cu 25%. Procedeul poate fi de asemenea folosit şi la rafinarea fracţiunilor uşoare.

★

Pentru transportul sodei caustice în condiţii economice pe distanţe relativ mici, în Franţa se folosesc cisterne rutiere confecţionate din nichel, izolate cu răşini poliesterice armate cu fibre de sticlă. Capacitatea de transport a unei astfel de cisterne este de 23 t sodă caustică de 73%, iar temperatura la care este menţinut produsul în timpul transportului este de 110°C. Experimentările făcute au dovedit că izolaţia arătată menţine în condiţii bune temperatura în timpul transportului fără să mai fie necesară vreo încălzire suplimentară la golire.

★

Cercetări efectuate în S.U.A. pentru îmbunătăţirea continuă a cauciucului sintetic de tip poliizoprenic au permis realizarea unui nou tip denumit Super Natsyn, ale cărui proprietăţi sînt superioare Natsyn-ului de fabricaţie curentă, în ceea ce priveşte rezistenţa la tracţiune, modulul de elasticitate, rezilienţa, fricţiunea internă şi încălzirea. Succesul cercetărilor constă în faptul că în noul cauciuc s-a reuşit să se îmbunătăţească simultan toate cele cinci proprietăţi enumerate. Fără a fi cunoscute detalii privind fabricarea noului tip de cauciuc, se consideră că progresele realizate se datoresc creşterii polimerului în derivat *cis*.

Pe de altă parte, cauciucul butadienic cunoaşte, în aceeaşi ţară, noi creşteri de producţie. Una dintre uzine, a cărei producţie atingea 39 000 t/an, şi-a mărit capacitatea la 56 000 t. Deşi în această instalaţie se poate realiza şi cauciuc poliizoprenic, conducerea uzinei preferă producţia de cauciuc polibutadienic datorită calităţilor superioare pe care acesta din urmă le prezintă în amestec cu alte cauciucuri.

★

Procesul de înlocuire a metalelor cu materiale plastice a determinat extinderea cercetărilor în industria metalurgică în domenii în care s-au făcut progrese relativ reduse pînă în ultimii ani în vederea îmbunătăţirii proprietăţilor fizico-mecanice ale metalelor şi aliajelor.

Pornind prin similitudine de la îmbunătăţirea proprietăţilor fizice ale materialelor plastice prin armarea acestora cu fibre textile, fibre metalice sau ţesături de sticlă, în Anglia s-au iniţiat cercetări privind armarea unor metale sau aliaje cu filamente de oţel la turnarea acestora în forme, obţinîndu-se astfel piese cu calităţi mecanice superioare şi cu calităţi de turnare identice. Introducerea de filamente ale aliajelor refractare în oţelul inoxidabil la turnarea acestuia în forme îi măreşte rezistenţa la temperaturi înalte. Piesele astfel obţinute sînt mult mai ieftine decît cele realizate din metale sau aliaje refractare.

★

Într-o fabrică de medicamente şi produse de sinteză fină din Anglia s-a construit un pavilion de producţie pe profil universal menit să asimileze într-un minimum de timp şi cu un minimum de modificări produsele noi. Costul acestui pavilion este evaluat la 1,7 mil. dolari. Hala are dimensiunile 50×20 m şi este prevăzută cu un corp anexat conţinînd depozite, laboratoare de control, birouri, grup social, pe trei niveluri.

Hala de fabricaţie este dispusă, de asemenea, pe trei niveluri, din care pe nivelul *1* (la sol) sînt amplasate filtrele şi centrifugele, uscătoarele şi alte utilaje auxiliare, la nivelul *2* sînt amplasate reactoarele, iar la nivelul *3* vasele de măsură şi schimbătoarele de căldură.

Hala este echipată cu un număr de 24 de reactoare din oţel inoxidabil şi din oţel emailat cu capacităţi cuprinse între 500 şi 4 000 l. Fiecare reactor este prevăzut cu agitator şi manta şi cu utilajele anexe, care sînt amplasate pe acelaşi nivel. Conductele de racord la coloanele de distilare şi la refrigerente sînt confecţionate din sticlă. Vasele de recepţie ale reactoarelor sînt confecţionate, cele mai mici din sticlă, iar cele mai mari sînt emailate. Pardoseala nivelului *2*, pe care sînt amplasate reactoarele, este confecţionată din lemn de esenţă tare, iar întregul montaj pe toate nivelurile este pe ferme metalice. Pentru a se asigura un grad de universalitate cît mai mare reactoarele sînt legate cu conducte flexibile din cauciuc nitrilic sau din teflon, în funcţie de natura fluidului. Cuplurile sînt confecţionate din oţel sau din oţeluri inoxidabile în funcţie de corosivitatea mediului.

Hala este deservită cu următoarele utilităţi pe magistrale: abur, apă, aer comprimat, care sînt produse în centralele platformei. Pentru acoperirea necesarului de frigorii, hala este dotată cu o staţie de frig şi cu un circuit de solă cu apă — metanol, care permite realizarea unor reacţii la temperaturi cuprinse între -5 şi -10°C. Vacuumul este asigurat de şase pompe de vid cu inel de apă. Pentru prevenirea coroziunii pompelor de vid de către vaporii de acid antrenaţi din reactoare, staţia de vid dispune de un sistem automat de punere în circulaţie a unei soluţii de sodă caustică. Hala dispune şi de o instalaţie de demineralizare a apei, precum şi de un circuit de azot. Instalaţiile electrice de lumină şi forţă sînt antiex. Ventilaţia este realizată printr-o reţea unică de evacuare a noxelor din reactoare şi din alte instalaţii.

Pentru separări, hala este dotată cu cinci filtre cauciucate şi şase filtre confecţionate din oţeluri inoxidabile care sînt racordate cu reactoarele cu ajutorul conductelor flexibile. Tot cu ajutorul conductelor flexibile filtratele sînt trecute în vase de recepţie, în reactoare sau în instalaţiile de recuperare a solvenţilor. În afara acestora există în hală filtre mai mici, care funcţionează sub vid, şi filtre de presiune cu rame pentru decolorări şi clarificări de lichide.

Uscarea produselor solide este realizată în uscătoare cu vid, rotative, cu dublu con, care se încarcă direct din filtre. Pentru cantităţi mici de materiale se folosesc uscătoare cu aer.

Tipul de construcţie ales pentru această hală universală cu stelaj metalic interior pe trei niveluri, cu amplasarea reactoarelor şi a altor utilaje-cheie la nivelul din mijloc, confirmă afirmaţia făcută cu cîţiva ani în urmă, cînd problema halelor universale pentru sinteza organică fină a fost amplu dezbătută în literatură, că folosirea a mai mult de trei niveluri într-o asemenea instalaţie, deşi poate aduce economii de investiţii iniţiale, creează dificultăţi în exploatare şi supraveghere. De asemenea, realizarea acestei construcţii confirmă marea utilitate a racordurilor flexibile în universalitatea profilului de producţie a unei asemenea instalaţii.

★

Sub denumirea provizorie de Bromophos, în R.F.G. a fost lansat de curînd un nou insecticid, care se caracterizează printr-o toxicitate foarte redusă faţă de animale şi om ($DL250 = 3\,750 - 5\,050$ mg/kg) şi printr-o stabilitate mare faţă de alcalii. Încercările efectuate în diferite zone cu climă diferită au dus la concluzia că acest insecticid poate fi utilizat cu rezultate bune atît în îngrijirea animalelor cît şi în tratarea culturilor agricole. De asemenea, el poate fi folosit şi la silozuri, precum şi în uz casnic, împotriva paraziţilor. Bromophosul este tiofosfatul *O,O*-dimetil-0,2,5-diclorbromfenilului şi acţionează atît ca insecticid de contact cît şi ca insecticid de absorbţie; după aplicare el este activ circa şase săptămîni.

★

Noile fabrici de detergenţi renunţă cît mai mult la utilizarea acidului sulfuric oleum, înlocuindu-l cu anhidridă sulfurică fabricată pe aceeaşi platformă industrială cu instalaţii de detergenţi. În acest sens, în Canada două fabrici de detergenţi, din care una nouă şi alta existentă, şi-au construit instalaţii proprii de ardere a sulfului şi de oxidare a bioxidului de sulf la trioxid de sulf în imediata apropiere a punctelor de consum.

★

În Elveţia s-a pus în funcţiune prototipul unei instalaţii frigorifice care foloseşte ca unic fluid frigorific heliul lichid. Această instalaţie cuprinde compresoare cu piston, schimbătoare de căldură şi turbine de expansiune pentru detentă.

Instalaţii de acest tip sînt utile în fizica nucleară, în fizica solidelor, în domeniul electrotehnicii şi în cercetări spaţiale.

★

La Institutul de chimie de la Bratislava (R.S.C.) s-a pus la punct un procedeu pentru fabricarea dialdehidamidonului din materii prime indigene, dată fiind marea utilitate a acestui produs în industria hîrtiei şi a tăbăcăriei.

Cronică

Al XX-lea Congres IUPAC

Al XX-lea Congres internaţional de chimie pură şi aplicată va avea loc între 12 şi 18 iulie 1965 la Moscova. Programul ştiinţific al acestei manifestări va fi împărţit în şase mari domenii:

1. Chimia fizică a fenomenelor superficiale şi sisteme disperse.
2. Chimia radiaţiilor.
3. Chimia cosmică.
4. Chimia anorganică.
5. Chimia analitică.
6. Bazele teoretice ale tehnologiei chimice.

Se vor ţine circa 20 de conferinţe plenare şi 500 de comunicări în limbile: rusă, engleză, franceză sau germană.

ACHEMA 1964

ACHEMA reprezintă Societatea europeană pentru tehnica chimică care organizează periodic din trei în trei ani cîte un congres. Anul acesta manifestările ACHEMA au avut loc la Frankfurt/Main, în perioada 19 iunie—7 iulie. Întrunind instituţii şi întreprinderi cu preocupări legate de industria chimică, ACHEMA a reflectat activitatea de ordin practic a acestui important sector industrial, cît şi tendinţele legate de dezvoltarea lui în viitor.

DECHEMA, societate germană pentru tehnica chimică, ca element component de bază al societăţii europene, în calitate de gazdă şi organizator al Congresului de la Frankfurt/Main, şi prin potenţialul tehnic deosebit pe care îl reprezintă, a susţinut marea majoritate a manifestărilor din cadrul reuniunii de la Frankfurt/Main din acest an.

Pe lîngă o amplă participare a instituţiilor şi firmelor germane de specialitate, la ACHEMA au fost prezente şi alte ţări, printre care Franţa, Italia, Anglia, Elveţia, R.S.F.I., R.P.U. etc.

Totalitatea firmelor care au expus în cadrul expoziţiei a depăşit cifra de 1 500, ocupînd o suprafaţă de 61 000 m² în hale şi 7 000 m² în standuri în aer liber.

Prezenţa unui număr atît de mare de firme, dintre care nu au lipsit cele mai importante societăţi chimice şi constructoare de maşini din Europa şi S.U.A., demonstrează importanţa deosebită ce se acordă unor asemenea manifestări internaţionale ale căror obiective principale au fost:

— prezentarea celor mai noi realizări şi preocupări în dezvoltarea tehnică în sectorul industriei chimice;

— prezentarea realizărilor în industria constructoare de echipamente chimice şi materiale auxiliare, precum şi dezvoltarea comerţului internaţional în acest sector.

Congresul ACHEMA a fost deschis în cadrul unei şedinţe plenare festive de către prof. dr. K. Winacker, preşedintele Asociaţiei. Cu acest prilej au luat cuvîntul personalităţi ştiinţifice de seamă din Germania cît şi din alte ţări, delegaţi ai unor societăţi de chimie străine din Anglia, Franţa etc..

În cuvîntul lor, delegaţii s-au referit în special la saltul deosebit înregistrat în tehnică după cel de-al doilea război mondial şi locul de prim ordin pe care îl ocupă sectorul chimie în acest ansamblu.

Mersul înainte al civilizaţiei umane într-un ritm atît de rapid a impus şi a stimulat dezvoltarea vertiginoasă a chimiei, domeniu în care au loc cele mai profunde transformări ale materiei, cu rezultatele cele mai spectaculoase, ca urmare a inventivităţii fecunde a spiritului uman. Noile realizări ale chimiei au contribuit în mod substanţial la progresul universal, avînd în vedere că aproape orice sector de activitate practică face apel la această disciplină.

De asemenea a ieşit în evidenţă importanţa pe care o au în sprijinul acestei dezvoltări spiritul de colaborare internaţională şi schimbul de cunoştinţe al oamenilor din diverse părţi ale lumii.

Realizările epocale din ultimele două decenii, cum ar fi utilizarea paşnică a energiei nucleare sau dezvoltarea la un înalt nivel a tehnicii măsurării şi a controlului automat al proceselor, deschid largi şi noi posibilităţi pe linia dezvoltării în continuare, în ritm rapid, a chimiei şi aplicaţiilor ei.

★

Manifestările ACHEMA au fost organizate sub formă de conferinţe, filme documentare, expoziţie, vizite la instituţii de cercetări chimice, uzine constructoare de maşini pentru industria chimică sau mari complexe industriale chimice din R.F.G..

Aprecierea de care se bucură manifestaţiile periodice ACHEMA şi în mod special aceasta din urmă este reflectată prin numărul mare de participanţi din străinătate, prezenţi la Frankfurt pentru a lua cunoştinţă, mai ales prin intermediul expoziţiei, de realizările tehnice în domeniul chimiei.

Ţara noastră a fost prezentă la Congresul ACHEMA printr-o delegaţie formată din 35 de specialişti din partea Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei, a Ministerului Industriei Constructoare de Maşini, a Comitetului de Stat al Planificării, a Ministerului Comerţului Exterior şi a Ministerului Învăţămîntului.

Reprezentarea amplă atît a firmelor şi instituţiilor ce se ocupă cu elaborarea de procedee tehnologice în industria chimică, cît şi a construcţiilor de utilaje a permis să se stabilească unele concluzii generale asupra stadiului realizărilor pe plan mondial în tehnica chimică.

Din conţinutul lucrărilor expuse în cadrul congresului şi din prezentarea exponatelor au rezultat anumite tendinţe, dintre care apreciem ca cele mai importante următoarele:

În ceea ce priveşte tehnologiile chimice:

1. Orientarea diverselor sectoare către surse de materii prime care se pot prelucra în condiţii mai economice. Un exemplu elocvent în această direcţie îl constituie dezvoltarea industriei organice de sinteză şi aceea a azotului pe bază de hidrocarburi lichide, în locul cărbunelui.

Se pot da numeroase exemple:

— procedeul KTP (Hoechst) — pentru obţinerea acetilenei şi etilenei prin piroliza benzinei;

— procedeul RAP — pentru obţinerea acetilenei şi etilenei din produse petroliere uşoare;

— procedeul BASF — pentru obţinerea acetilenei din benzină;

— procedeul Shell — pentru fabricarea clorurii de vinil din etilenă;

— procedeul Hibernia — pentru obţinerea alcoolului etilic prin hidratarea directă a etilenei;

— obţinerea etilhexanolului din etilenă sau din propilenă;

— obţinerea alcoolilor izociclici din fracţiunile C_3 şi C_4;

— procedeul Shell — pentru extracţia butadienei din amestecul de hidrocarburi C_4, separarea butanului şi butilenelor.

2. Realizarea de tehnologii mai economice cu parametrii energetici mai scăzuţi sau cu scheme mult simplificate, de exemplu:

— obţinerea polietilenei la presiune joasă;

— fabricarea fenolului pe bază de izopropilbenzen prin oxidare cu oxigen la 110°C şi 4—7 atm etc.;

— evaporarea sodei caustice cu dowterm;

— decuprarea cenuşilor de pirită prin clorurare volatilizantă etc.

3. Dezvoltarea unor tehnologii pentru valorificarea de subproduse rezultate în cantitate mare, ca urmare a dezvoltării unor sectoare, astfel:

— obţinerea clorului din acidul clorhidric rezidual prin electroliză (procedeul Shell şi Hoechst);

— valorificarea acidului sulfuric rezidual din industria organică de sinteză prin cracare termică şi prelucrarea gazelor din nou la acid sulfuric:
— obţinerea fluorurii de aluminiu din fluorul captat în industria de îngrăşăminte cu fosfor;
— captarea gazelor sărace cu SO_2.

4. Ameliorarea unor tehnologii prin realizarea de procese continue:
— realizarea cristalizării şi separării continue a azotatului de calciu la fabricarea nitrofosfaţilor şi transformarea acestuia în azotat de amoniu cu CO_2 şi NH_3, cu separare de $CaCO_3$.

5. Mărirea randamentelor de transformare a reacţiilor chimice prin folosire de catalizatori mai eficienţi sau prin realizare de scheme tehnologice noi:
— realizarea catalizei în două trepte, pentru oxidarea SO_2 la SO_3, mărindu-se randamentul de la 98 la 99,5%.

6. Realizarea de tehnologii diferenţiate, cu eficacitate sporită, pentru tratarea apelor reziduale în vederea reducerii efectului de infectare a rîurilor, impuse de autorităţile din toate ţările prin legi din ce în ce mai severe.

7. Extinderea unor procese moderne caracterizate prin simplitatea agregatelor folosite şi uşurinţa în exploatare:
— folosirea fluidizării pentru reacţii, procese de uscare, calcinare etc.

Realizări importante în tehnica chimică, cu rezultate economice favorabile, au fost prezentate şi de constructorii de utilaje şi materiale.

Pe această linie se pot desprinde concluzii interesante:

1. Dezvoltarea unor soluţii constructive perfecţionate cu siguranţă mare în exploatare face posibilă reducerea rezervelor montate.

2. Construirea de utilaje de mare capacitate pentru a face posibilă realizarea de linii tehnologice mari, echipate cu utilaje unicate. Exemple: sobe de contact de 600 t/zi; cuve de reacţie pentru fabricarea H_3PO_4 de 300 t/zi; filtre carusel pînă la 120 m^2; sobe pentru sinteza amoniacului de 600—900 t/zi; cuptor de prăjire în pat fluidizat de 600 t/zi.

3. Utilaje cu randamente energetice superioare şi cu greutate specifică redusă:
— compresoare cu înaltă presiune tip boxere.

4. Soluţii constructive simplificate determinînd reducerea costurilor de confecţionare:
— corpuri de înaltă presiune confecţionate prin metoda Multilayer.

5. Extinderea sistemului de recuperare a căldurii din procesele chimice prin construirea de utilaje adecvate:
— recuperatoare la fabricarea H_2SO_4, NH_3 etc.;
— recuperatoare la cuptoarele rotative.

6. Utilaje perfecţionate de dozare şi ambalare cu un grad de precizie superior şi cu productivităţi foarte ridicate, în special pentru industria cosmetică, medicamente şi produse de consum public.

7. Folosirea de oţeluri speciale ca atare sau în soluţii constructive economice (bimetale, metalizări etc.), cu proprietăţi antiacide superioare.

8. Folosirea materialelor plastice şi a pieselor sau utilajelor de grafit impregnat, rezistente în medii corosive, în locul metalelor antiacide.

9. Extinderea sortimentelor de piese şi materiale auxiliare de montaj, adecvate diverselor procese tehnologice sau condiţiilor specifice impuse de anumite tehnologii chimice (de exemplu armături, ventile, garnituri etc.).

O preocupare multilaterală a numeroase firme de specialitate a constituit-o problemele de mecanizare a proceselor tehnologice sau a operaţiilor auxiliare de transport, alimentare, distribuire, depozitare etc., cu soluţionări dintre cele mai diferite, adecvate proceselor tehnologice şi caracteristicilor particulare ale materialelor ce se vehiculează.

Pe această linie trebuie evidenţiat faptul că transportul pneumatic cîştigă tot mai mult teren, determinat şi de îmbunătăţirile substanţiale care s-au realizat în ultimul timp prin perfecţionarea şi generalizarea unor sisteme noi mult mai economice decît acelea ce folosesc pompe cu cameră etc.

O realizare mai nouă pe această linie o constituie transportul pneumatic cu pompă cu cameră, cu injecţie secundară de aer pe tot circuitul de transport. Acest sistem nou permite transportul unor materiale cu proprietăţi fizice inferioare şi duce la o economie de energie de 10—30% faţă de sistemul corespunzător fără injecţie secundară de aer.

Tehnica automatizării şi aparatajul de măsură, control şi reglare au fost amplu reprezentate în cadrul expoziţiei, evidenţiindu-se preocuparea acestui sector pentru a răspunde cerinţelor tehnologiilor chimice moderne.

În tehnica aparatelor de măsură şi control s-au evidenţiat anumite orientări, dintre care unele merită a fi subliniate:
— se extinde sistemul folosirii maşinilor de înregistrare simultană a datelor tehnologice şi a maşinilor înregistratoare cu sisteme de calcul pentru interpretarea rezultatelor;
— se extind dezvoltarea aparaturii de măsură şi control electronice şi folosirea izotopilor radioactivi în special pentru determinări fizice;
— o preocupare deosebită se acordă realizării de noi tipuri gaz-analizoare mai perfecţionate, aparatelor pentru măsurarea concentraţiilor reduse de vapori de apă etc.;
— aparatele noi prezentate se caracterizează printr-o specializare mai mare a domeniilor de folosire şi o încadrare cu scări de precizie superioare;
— o atenţie deosebită se acordă automatizării proceselor prin folosirea metodelor matematice şi a optimizării cu ajutorul maşinilor de calcul, în vederea realizării sistemului de conducere automată a instalaţiilor.

Dezvoltarea vertiginoasă şi într-un ritm rapid a tehnicii chimice a fost determinată în mare măsură de rezultatele unei munci cuprinzătoare de cercetare întreprinsă pe plan mondial, în special, în ultimele două decenii.

Dezvoltarea acestui sector de preocupări a determinat creşterea producţiei de aparataj de laborator, realizîndu-se totodată şi tipuri de aparate prin generalizarea unor metode noi de analiză, în special fizico-chimice.

Tehnica nucleară a fost prezentă de asemenea la ACHEMA, cuprinzînd două domenii de activitate:
— construirea şi exploatarea reactoarelor nucleare ca sursă de energie;
— folosirea energiei nucleare în tehnologia chimică, medicină, biologie şi în tehnica măsurătorilor.

Realizările deosebite în construcţia reactoarelor de mare putere şi perspectiva ca în viitorul apropiat energia nucleară să devină o sursă deosebit de importantă de energie paşnică în dezvoltarea tehnicii moderne au determinat ca numeroase firme şi instituţii să-şi extindă activitatea şi în acest sector.

În prezent, în lume există 11 reactoare atomice cu o putere de peste 100 000 kW şi 36 cu o capacitate de 20 000 kW. Se apreciază că puterea nucleară instalată în prezent este de 4 mil. kW, iar în anul 1965 se va dubla, în aşa fel ca în anul 1970 să ajungă la 20 mil., iar în anul 1980 la 100 mil. kW.

Dezvoltarea impetuoasă care se întrevede pentru industria atomică explică reprezentarea largă a acestui gen de preocupări în cadrul ACHEMA.

O problemă deosebită care preocupă industria chimică din ţările industrializate este aceea a reducerii gradului de infectare a atmosferei şi a apelor curgătoare.

Datorită pericolului din ce în ce mai mare determinat de dezvoltarea industrială pe care îl prezintă infectarea cursurilor de apă şi prin aceasta şi a apelor freatice, legislaţia din numeroase ţări a devenit deosebit de severă, ceea ce a impus industriei luarea unor măsuri eficace de purificare a apelor reziduale.

Ca urmare, o serie de firme şi-au lărgit preocupările asupra domeniului de purificare a apelor reziduale din industrie, îmbunătăţind procedee cunoscute sau dezvoltînd altele specifice diverselor ramuri industriale.

Această temă a purificării apelor industriale a făcut obiectul a numeroase referate, filme şi al unor dezbateri chiar şi în presa cotidiană şi a constituit preocupări ale organelor administrative ale statelor.

★

Protecţia muncii în industria chimică a ocupat un pavilion separat în cadrul expoziţiei ACHEMA.

Preocuparea pentru perfecţionarea metodelor de protecţia muncii şi apariţia unor procedee noi de lucru, cum ar fi aplicaţiile cu produse radioactive, a determinat o extindere a mijloacelor de apărare a omului împotriva nocivităţilor şi a pericolelor de muncă de orice fel, specifice industriei chimice.

Cunoaşterea unor manifestări atît de cuprinzătoare şi ample pentru tehnica chimică permite a se aprecia în mod sintetic stadiul realizărilor tehnice cît şi unele orientări de viitor în dezvoltarea acestui domeniu, care pentru noi are o importanţă deosebită prin ponderea ce i se acordă în cadrul economiei naţionale a ţării noastre.

documentare

PROCESE ŞI APARATE

Extracţia cu dizolvanţi. Caracteristicile tehnice ale contactorului cu discuri rotative. Utilizat iniţial pentru procesele de extracţie a uleiurilor lubrifiante cu furfural, contactoarele cu discuri rotative au găsit ulterior largi explicaţii în prelucrarea ţiţeiului şi în industria chimică organică.

În articol se prezintă principalele caracteristici tehnice ale aparatului, în comparaţie cu alte utilaje similare (coloane cu umplutură), precum şi rezultatele obţinute în laborator la rafinarea uleiurilor minerale prin extracţie cu dizolvanţi a hidrocarburilor aromatice. Rezultatele sînt redate sub formă grafică. Se evaluează şi consumul de energie necesar — la o anumită turaţie — pentru fracţionarea uleiului.

King, P. J. şi Rhodes, E. **Manuf. Chem.,** 35, nr. 6, iun. 1964, p. 51—55.

Aparat de extracţie cu strat fluidizat. Principalul dezavantaj al extractoarelor cu dispozitive de agitare mecanică, folosite pentru extracţia dizolvanţilor din materiale solide, constă în erodarea materialelor supuse extracţiei de către dispozitivele de agitare. Pentru evitarea acestui inconvenient a fost construit un aparat de extracţie cu pat fluidizat, în care deplasarea solidului se face cu ajutorul lichidului de extracţie, pus în mişcare de o pompă centrifugă. Se dă schema unui reactor experimental cu o capacitate de 300 l, în care s-a efectuat extracţia cu apă a compuşilor cu grad de polimerizare scăzut din policaprolactamă.

Rodionov, V. A. **Him. Maşinostroenie**, nr. 3, mai-iun. 1964, p. 8.

Calcularea rapidă a vitezei de depunere şi ridicare a particulelor sferice în medii fluide. Tehnicile existente pentru determinarea vitezelor de depunere a particulelor sînt de cele mai multe ori laborioase, necesitînd folosirea de formule şi efectuarea de calcule îndelungate. Pentru evitarea acestui lucru, autorii au construit trei diagrame care permit calcularea cu un efort minim a vitezelor de depunere şi de ridicare a particulelor sferice în lichide.

Mitzmager, A., Sadan, A. şi Shelef, M. **Brit. Chem. Engng.**, 9, nr. 5, mai 1964, p. 314—315.

Relativ la calculul cuptoarelor de prăjire în strat fluidizat. S-au studiat problemele legate de calculul productivităţii şi de bilanţul termic al cuptoarelor de fluidizare cu funcţionare continuă. S-a folosit, pentru exemplificare, prăjirea minereurilor de sulfuri, problemele studiate fiind însă valabile şi pentru alte procese heterogene în pat fluidizat, ca: reducerea, clorurarea, calcinarea, uscarea etc.

Pentru calculul productivităţii cuptoarelor de fluidizare este necesar să se ia în consideraţie distribuţia reală a particulelor materialului în timpul menţinerii acestora în strat fluidizat. Calculul termic trebuie efectuat separat pentru zona fluidizată şi pentru zona de deasupra acesteia. Se dau formulele aproximative de calcul pentru diferite tipuri de cuptoare de fluidizare.

Zelikman, A. M. şi Voldman, G. M. **Ţvet. met.** 37, nr. 5, mai 1964, p. 23—29.

Viteza finală a sferelor în paturi fluidizate. Se descriu încercările efectuate cu o serie de bile care au fost lăsate să cadă prin tuburi cilindrice care conţineau straturi fluidizate formate din perle de sticlă în ulei de aşa mare viscozitate încît forţele de viscozitate să predomine în strat.

Viteza de ascensiune a stratului în lungul axei tubului cilindric a fost de peste două ori mai mare decît viteza uleiului fluidizat din tub. S-a constatat o creştere a viscozităţii aparente pe măsură ce densitatea sferelor ce cădeau se micşora (de la 7,7 la 18 mg/ml). Valoarea viscozităţii a variat cu 14%, media fiind ceva mai mare decît aceea a unei suspensii stabile de sfere de aceeaşi dimensiune la aceeaşi concentraţie volumetrică. Viscozitatea straturilor este practic independentă de diametrul sferelor, chiar cînd acesta se apropie de diametrul perlelor din strat.

Prudhoe, J. şi Whitmore, R. L. **Brit. Chem. Engng.**, 9, nr. 6, iun. 1964, p. 371—375.

Metodă de calcul a unui reactor cu mai multe straturi fluidizate pentru dehidrogenarea butanului.

Tiuraev, I. I., Builov, A. B. şi Basner, M. E. **J. prikl. him.**, 37, nr. 8, aug. 1964, p. 1 790—1 797.

Cristalizarea din soluţii apoase.

Melia, T. P. şi Moffitt, W. P. **J. Colloidn. Sci.**, 19, nr. 5, iun. 1964, p. 433—447.

Reactor pentru piroliza metanului.

Glelov, A. A. şi Holin, B. G. **Him. Maşinostroenie**, nr. 3, mai-iun. 1964, p. 4—7.

CHIMIE FIZICĂ

Determinarea aproximativă a difuziunii într-un corp sferic în cazul unui contact de scurtă durată între două faze. În industria chimică, în numeroase procese unele lichide apar pulverizate sub formă de picături mici, care pot fi considerate că există un timp scurt sub formă de sfere individuale independente. S-a efectuat o analiză matematică asupra principiilor transferului de masă prin difuziune în sfere izotrope. Luînd în consideraţie desfăşurarea unor procese analoge în aparatele industriale, s-a căutat să se exprime matematic situaţia în cazul unui contact scurt dintre două faze. Expresiile obţinute cu ajutorul transformărilor Laplace sînt cu mult mai simple decît ecuaţiile publicate anterior.

Skrivánek, J., Bettelheim, J. **Chemicky Prumysl**, 13/39, nr. 7, iul., 1964, p. 351—353.

Determinarea experimentală a valorilor echilibrului vapori-lichid pentru sisteme acetonă-metanol-izopropanol. Se determină echilibrele vapori-lichid la 760 mm pentru sistemele binare acetonă-metanol, metanol-izopropanol, acetonă-izopropanol şi pentru sistemul ternar acetonă-metanol-izopropanol. Se descrie aparatura (cu circulaţie); analiza amestecurilor de echilibru s-a făcut prin cromatografie de gaz-lichid, datele fiind prelucrate cu o maşină de calculat digitală IBM 1 620. Pentru verificarea rezultatelor experimentale s-a folosit ecuaţia Norrish-Twigg: rezultatele

au fost folosite la calcularea constantelor soluției Wohl a ecuației Margules. Pentru sistemul ternar, rezultatele experimentale sînt comparate cu cele calculate pe baza formei ternare a ecuației Wohl.

Allen, P. și Pika, K. A. **Ind. Chemist, nr. 5, mai 1964, p. 260—267.**

Polimeri organici semiconductori derivați de la nitrili. Măsurători de putere termoelectrică și de conductivitate termică. Se dau informații detaliate asupra măsurătorilor de putere termoelectrică și conductivitate termică a produselor reacției de piroliză piromelitonitril-metanol și piromelitonitril-hidrogen sulfurat, semiconductori organici superiori celor cunoscuți pînă acum. Primul sistem, considerat o formă oxidată de poliftalocianină, poate fi făcut fie tip *p*, fie tip *n*, creînd posibilitatea realizării de joncțiuni *p-n* într-un singur sistem organic. La încălzire în prezența oxigenului, puterea termoelectrică variază pentru un produs cu 23,6% pierdere în greutate, de la +8,7 μv/°C (la 92,6°C) la −0,6 μv/°C (la 194,5°C); produsul mai puțin pirolizat, doar 9,55% pierderi în greutate, variază de la 145 μv/°C (la 104°C) la −153 μv/°C (la 164,6°C), în timp ce rezistivitatea electrică se modifică mult mai puțin.

Katon, J. E. și Wildi, B. S. **J. Chem. Phys., 40, nr. 10, mai 1964, p. 2 977—2 982.**

Studiul echilibrului lichid-vapori, benzen-ciclohexan. Se determină echilibrele lichid-vapori ale amestecurilor benzen-ciclohexan cu ajutorul unui aparat de mici dimensiuni și al unei coloane cu 7 talere. Curba de echilibru pune în evidență existența unui azeotrop ($x = 55{,}0\%$, $t_f = 77{,}5°C$).

Constantele A și B ale ecuațiilor Van-Laar și Margules calculate pentru acest punct ($A = 0{,}139$, $B = 0{,}174$) diferă de valorile experimentale ale pantelor la $X_1 = 0$ și $X_2 = 0$ ($A = 0{,}080$, $B = 0{,}175$), indicînd neaplicabilitatea ecuațiilor în domeniul concentrațiilor de hidrocarburi aromatice foarte scăzute.

Darmois, R. și Darmois, J. **J. Chim. Phys., 61, nr. 6, iun. 1964, p. 830—835.**

Cercetarea structurii dublet a benzii late a OH fenolic la asocierea cu combinații carbonilice. Pornind de la observația că banda, de obicei simetrică, din spectrul complecșilor de fenol-acceptor de protoni devine asimetrică la folosirea unor acceptori de protoni cu grupe carbonil, s-au studiat benzile late ale compușilor rezultați prin adăugarea într-o soluție de fenol a diferitor compuși carbonilici. În locul fenolului s-au folosit și unii derivați ai acestuia β-naftol etc.

Asimetria benzii OH late, a fenolului la formarea unor asociații prin legături de hidrogen, cu compușii carbonilici a fost atribuită suprapunerii a două benzi asimetrice *a* și *i* și pusă în legătură cu o izomerie de legături de hidrogen. Componenta *a* este atribuită formării unei legături de hidrogen normale, datorită perechii de electroni neparticipanți ai grupei carbonil, legătura de hidrogen formînd cu direcția legăturii C=O un unghi de 120°. Drept cauză a componentei *i* s-au propus două modele: fie o legătură de hidrogen « bifurcată », protonul intrînd în acțiune alternativă cu perechea de electroni neparticipanți și legătura de hidrogen fiind dispusă liniar față de direcția legăturii C=O, fie o aranjare în care legătura de hidrogen atacă electronii π ai dublei legături C=O.

Fritzsche, H. **Acta Chim. Acad. Sci. hung., 40, fasc. 1, 1964, p. 31—36.**

Determinarea susceptibilității magnetice a compușilor organici pe bază de rezonanță protonică.

Friedrich, H. J. **Angew. Chem., 76, nr. 6, iun. 1964, p. 496.**

Legătura chimică și proprietățile fizice ale substanțelor solide.

Klier, K. **Chemické Listy, 58, nr. 6, 1964, p. 621—642.**

CINETICĂ ȘI CATALIZĂ

Cinetica și mecanismul reacției de transformare a izoftalatului de potasiu în tereftalat. Conversia ftalatului, izoftalatului sau benzoatului de potasiu în tereftalatul respectiv, prin cataliză cu săruri de cadmiu sau de zinc constituie una dintre principalele metode de preparare a acidului tereftalic. S-au sugerat o serie de mecanisme pentru această reacție, dar pînă în prezent se cunoaște prea puțin despre complexul activat și rolul catalizatorului.

Studiul cinetic efectuat de autori, în care s-a folosit cianatul de potasiu ca dizolvant pentru izoftalatul de potasiu și iodura de cadmiu (catalizator) a avut drept scop lămurirea unor serii de probleme legate de mecanismul acestei reacții catalitice.

Ecuația cinetică stabilită pe baza datelor experimentale cît și unele date cunoscute din cercetările anterioare au permis sugerarea unui mecanism care prevede o stare de tranziție de tip sandwich (complexul respectiv fiind format dintr-un cation de cadmiu între doi anioni de izoftalat) și substituția reciprocă dintre un atom de hidrogen și o grupă carboxil din cei doi anioni amintiți.

Ogata, Y. și Sakomoto, K. **Chem. and Ind. 18, nr. 5, mai 1964, p. 749—750.**

Fixarea azotului pe catalizatori complecși. O serie de sisteme catalitice fixează azotul molecular (pus în evidență prin reducere la NH_3). La temperatura camerei, se obțin următoarele rezultate (sistem catalitic, dizolvant, presiune, % mol NH_3 față de sarea inițială): $Cr_2Cl_3 - LiAlH_4$, eter, 1 at, 2,0%; idem eter, 150 at, 7,0%; $C_2Cl_2 - C_2H_5MgBr$, eter, 1 at, 0,7%; idem eter, 150 at, 16,8%; $WCl_6 - C_2H_5MgBr$, eter, 150 at, 14,7%; $TiCl_4 - (i\text{-}C_4H_9)_3Al$, heptan, 150 at, 25,0%. Componentele individuale nu fixează azot.

Volpin, M. E. și Șur, V. B. **Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 156, nr. 5, iun. 1964, p. 1 102—1 104.**

Cinetica ciclizării catalizate de acizi a distirenului și di-(α-metilstirenului). Dimerii nesaturați ai stirenului și α-metilstirenului în prezența acizilor percloric, sulfuric și clorsulfonic în soluție de dicloretan se ciclizează la derivați cu structură indanică. Acidul percloric conduce la cinetici de ordinul II în catalizator și dimer, cu formare la distiren și de polimer. Ciclizarea distirenului cu acid sulfuric sau clorsulfonic decurge mai lent, cu cinetică compiexă.

Barton, J. M. și Pepper, D. C. **J. Chem. Soc., mai 1964, p. 1 573—1 580.**

Stabilitatea 1,4-naftochinonei pe catalizatori de oxid de vanadiu. 1,6-naftochinona — produs de oxidare incompletă a naftalinei — este supus oxidării cu aer pe catalizatori de oxid de vanadiu (93—98% V_2O_5, 0,09—4,3 m^3/g) la 250—500°C și concentrații 1.10^{-5}—3.10^{-5} mol/l. Se obțin, la 358 și 497°C (conc. 2.10^{-5} mol/l, debit 120 cm^3/min, 20,1 g catalizator) următoarele date: grad de conversie 66,6, 85,8%; randamente în produse pure 97,6, 90,6%, anhidridă ftalică 83,5, 71,8%; anhidridă maleică 14,1, 18,8%. Față de naftalină, naftochinona este mai stabilă la oxidare, productivitatea catalizatorului la 350—380°C și timp de contact 1—2 s fiind $0{,}80-0{,}96.10^{-7}$ mol/min. g față de $6-18.10^{-7}$ mol/min. g.

Odrin, V. M. și Korneiciuk, G. P. **Ukrain. Him. J., 30, nr. 7, iul. 1964, p. 701—708.**

Cinetica polimerizării ionice. Partea a X-a. Polimerizarea la temperatură joasă a eterilor vinilici în hexan. Sistemul *n*-butil-vinil-eter-trifluorură de bor-hexan nu polimerizează la −78 sau 25°C în absența apei. Adăugarea apei la amestec (0,2—1 ml la 100 ml soluție hexanică de BF_3 $3{,}23 \cdot 10^{-3}$ *M*) provoacă polimerizarea după o perioadă de inducție de pînă la 40 min. Monohidratul fluorurii de bor, $BF_3 \cdot H_2O$, are o activitate catalitică (probabil heterogenă) mai ridicată decît $BF_3 \cdot 2H_2O$. Sistemul de « polimerizare polifazică » $BF_3 \cdot Et_2O$-izobutil-vinil-eter-hexan la −70,5°C, ca și sistemul omogen stereospecific $BF_3 \cdot Et_2O$-izobutil-vinil-eter-toluen-hexan prezintă cinetici asemănătoare.

Elley, D. D. și Johnson, A. F. **J. Chem. Soc., iun. 1964, p. 2 238—2 244.**

Adsorbția și reactivitatea olefinelor de structură diferită la hidrogenare pe catalizatori de argint. Hidrogenarea olefinelor inferioare pe catalizatori de argint la 300°C decurge prin intermediul chemosorbției olefinelor pe suprafața catalizatorului, care decurge în ordinea $C_2H_4 > C_3H_6 > i\text{-}C_4H_8$. Prin metoda reacțiilor concurente, se stabilește următoarea secvență de viteze de reacție: $C_2H_4 > C_3H_6 > i\text{-}C_4H_8$.

Belousov, V. M. și Gherșingorina, A. V. **Ukrain. Him. J., 30, nr. 6, iun. 1964, p. 596—599.**

Metodă radiometrică pentru cercetarea cineticii și mecanismului reacțiilor de clorurare. S-a elaborat o metodă radiometrică pentru cercetarea cineticii și a mecanismului reacțiilor de clorurare, care permite urmărirea continuă a desfășurării procesului de interacțiune dintre gaze și substanțele solide sau lichide. Drept indicator radioactiv s-a folosit ^{36}Cl, introdus sub formă de NaCl, avînd un timp de înjumătățire de $3{,}1 \cdot 10^5$ ani. Procedeul a fost verificat pe exemplul clorurării cobaltului metalic. Rezultatele se obțin rapid și pot fi interpretate cu ușurință. Metoda propusă permite studierea reacțiilor de clorurare a metalelor din aliaje și compuși.

Zenkevici, J. și Lapițki, A. V. J. prikl. himii., 37, nr. 6, un. 1964, p. 1 238—1 242.

Cinetica oxidării etilenei la oxidul de etilenă pe catalizator de argint activat cu seleniu. Cinetica procesului de oxidare a etilenei a fost studiată în prezența unui catalizator de argint activat cu seleniu. Autorii au ales acest element pentru activarea catalizatorului deoarece clorul, folosit de obicei pentru asigurarea unei activități constante a acestuia, este îndepărtat de curentul de gaze în timpul reacției. Seleniul folosit conținea o cantitate oarecare de izotop ^{75}Se, ceea ce a permis determinarea radiochimică a acestuia.

Datele obținute au arătat că ecuațiile cinetice cît și valoarea constantelor care caracterizează acțiunea inhibitoare a produselor de reacție au practic aceleași valori pentru catalizatorii care conțin clor și seleniu, în cazul unor concentrații optime ale acestora.

Pe baza acestor date s-a putut stabili mecanismul reacției.

Ostrovski, V. E., Kulkova, N. V. Harson, M. S. și Temkin, M. I. Kin. i kataliz., 5, nr. 3, mai—iun. 1964, p. 469—477.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studiul acțiunii intermoleculare dintre $POCl_3$ și $TiCl_4$. Tetraclorura de titan tehnică conține o serie de impurități, printre care și oxiclorura de fosfor, $POCl_3$. Prin metoda spectroscopiei în infraroșu s-a cercetat comportarea $POCl_3$ în $TiCl_4$ și s-a stabilit existența a doi compuși complecși de compoziții diferite: $TiCl_4.2POCl_3$ și $(TiCl_4.POCl_3)_n$ în care $n = 2, 3 \ldots$

Legătura în complex se realizează în contul grupei fosforil și a metalului. Energia de legătură a complexului $TiCl_4 \cdot POCl_3$ este de 6,4 cal/mol.

Țehevolskaia, D. I. J. neorg. himii., 9, nr. 6, iun. 1964, p. 1 387—1 392.

Cloraminarea unor aminofosfine. Au fost efectuate cercetări în vederea stabilirii faptului dacă cloraminarea aminofosfinelor are loc la atomul de fosfor, pentru a da săruri de aminofosfoniu, sau la atomul de azot, pentru a da săruri de fosfinhidraziniu. Reacția dintre NH_2Cl cu unele aminofosfine substituite, $-R_2NP(C_6H_5)_2$, $(R_2N)PC_6H_5$ și $(R_2N)_3P$, duce la obținerea clorurilor corespunzătoare de aminofosfoniu: $[(H_2N)(R_2N)(C_6H_5)_2P]Cl$, $[(H_2N)(R_2N)_2(C_6H_5P]Cl$ și $[(H_2N)(R_2N)_3P]Cl$.

Unele cloruri de aminofosfoniu au fost transformate în derivați hexafluofosfatați. Printr-o serie de determinări chimice și în urma stabilirii unor constante fizice s-a stabilit că cloraminarea are loc preferențial la atomul de fosfor decît la cel de azot al aminofosfinelor.

Hart, W. A., Sisler, H. H. Inorg. Chem., 3, nr. 5, mai 1964, p. 617—622.

Efectele vaporilor de apă asupra sinterizării MgO. Pulberi de oxid de magneziu, preparate prin descompunerea în vid a hidroxidului, cu circa 220 m^2/g, mărime a cristalitelor de circa 75 Å, și acoperit circa 80% cu monostrat hidroxilic, sînt supuse sinterizării (pînă la 1 050°C), efectele fiind urmărite prin modificarea suprafeței și a mărimii cristalitelor. Prezența vaporilor de apă (pînă la 5 mm) accelerează creșterea cristalelor: mărimea de cristale (circa 200 Å), obținută la 10^{-5} mm și 1 050°C în 125 ore, se obține la $P_{H_2O} = 4{,}6$ mm, în 3 min. Fenomenele de accelerare a aglomerării și a creșterii cristalitelor derivă din procese de difuziune la suprafață induse de molecule de apă adsorbite.

Anderson, P. J. și Morgan. P. L. Trans. Faraday Soc., 60, nr. 497, mai 1964, p. 930—937.

Hidroliza hexafluogermanatului de potasiu în soluții apoase. S-a determinat gradul de hidroliză la echilibru al soluțiilor de K_2GeF_6 la 0 și 25°C, în funcție de concentrația acestora (soluții 0,01121—0,00021 molare la 0°C și soluții 0,010—0,00245 molare la 25°C).

S-a stabilit că variația *p*H-ului și a gradului de hidroliză în funcție de concentrația soluțiilor de hexafluogermanat de potasiu corespunde echilibrelor:

$$GeF_6^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows GeF_4(H_2O)OH^- + HF + F^- \quad (1)$$

$$\text{și} \quad HF \rightleftarrows H^+ + F^-$$

Au fost determinate constantele de echilibru pentru procesul (1).

Rîss, I. G. și Kuliș, N. F. J. neorg. himii., 9, nr. 6, ian. 1964, p. 1 382—1 386.

Prepararea și proprietățile catalizatorului pentru purificare pe bază de crom-nichel.

Muller, J. și Pour, V. Chem. Listy, 58, nr. 6, iun. 1964, p. 670—676.

Structura cristalină a tetraetilului de litiu și aluminiu.

Gerteis, R. L., Dickerson, R. E. și Brown, T. L. Inorg. Chem., 3, nr. 6, iun. 1964, p. 872—875.

SUBSTANȚE PURE

Depuneri epitaxiale de siliciu obținute prin piroliza silanului. S-au obținut depuneri epitaxiale de siliciu de înaltă puritate prin piroliza silanului pur diluat cu un gaz de antrenare, într-o instalație cu cameră de depunere orizontală. Depunerile pot fi obținute de o grosime riguros controlată. S-a studiat efectul adaosurilor pentru imprimarea unui anumit tip de conductibilitate.

Se dau date asupra migrării adaosurilor de la substrat către pelicula depusă, se discută mecanismul procesului și se arată caracteristicile semiconductoare ale probelor.

Mayer, S. E. și Shea, D. E. J. Electrochem. Soc., 111, nr. 5, mai 1964, p. 550—556.

Problemele actuale ale metalurgiei semiconductoarelor. Se prezintă stadiul actual al metalurgiei semiconductoarelor, atît în domeniul obținerii materialelor devenite clasice (Ge, Si) cît și a materialelor semiconductoare noi (GaAs). În prezent se acordă o deosebită importanță metodelor de obținere a depunerilor epitaxiale; se dă schema unei instalații pentru obținerea depunerilor epitaxiale de siliciu. Sînt prezentate de asemenea unele probleme privind economicitatea diferitelor procedee și materiale semiconductoare de perspectivă (GaP).

Hadamovsky, H. F. Neue Hütte, 9, nr. 7, iul. 1964, p. 401—408.

Alierea germaniului cu arsen și galiu pentru diode tunel. Germaniul folosit pentru diode tunel trebuie să posede în structura sa anumite elemente de aliere, printre care se numără arsenul și galiul. În cazul unei astfel de alieri, creșterea monocristalelor de germaniu este îngreuiată prin faptul că concentrațiile necesare ale impurităților de aliere sînt apropiate de limita lor de solubilitate în germaniu. Pe baza cercetărilor experimentale expuse în articol, s-a stabilit că pentru obținerea unor concentrații maxime a impurităților de aliere în monocristalul de germaniu, este necesar ca în timpul creșterii acestuia din topitură să se creeze un gradient ridicat de temperatură, atît în fază solidă cît și în topitură. S-a elaborat o metodă de lucru, care permite obținerea unor cristale de germaniu cu o concentrație de $5{,}8.10^{19}$ cm^{-3} As și $1{,}3.10^{20}$ cm^{-3} Ga.

Laşko, N. F. și Laşko, S. V. Țvet. met., 37, nr. 8, aug., 1964, p. 82—86.

Proprietățile semiconductoare ale $AgIn_2Te_5$. Compusul $AgIn_2Te_5$ apare în diagrama de echilibru a sistemului pseudobinar Ag_2Te-In_2Fe_3 în apropierea compoziției: 25% moli Ag_2Te-75% moli In_2Te_3. Compusul definit $AgIn_2Te_5$ a fost preparat prin topirea cantităților stoechiometrice ale elementelor componente (indiu și telur, cu o puritate de 99,999%, și argint, cu o puritate de 99,99%) în tuburi închise de cuarț, la o presiune de 5.10^{-5} mm col. Hg.

Produsul obținut s-a purificat prin topire zonală printr-un număr de 1—6 treceri. Mostrele policristaline obținute au fost supuse la determinări de conductibilitate electrică, efect Hall, conductibilitate termică. Se dau date asupra rezultatelor determinărilor efectuate.

O'Kane, D. F. și Mason, D. R. J. Electrochem. Soc., 111, nr. 5, mai 1964, p. 546—549.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Fabricarea fluorului și fluorurarea electrochimică. În prezent fluorul se fabrică cel mai bine din acid fluorhidric și fluorură de potasiu, în raport molar 2:1 pînă la 3:1, prin electroliză la 70—110°C (procedeul la temperatură medie). Celulele electrolitice sînt de formă dreptunghiulară, prevăzute cu perete despărțitor din tablă perforată, care permite trecerea electrolitului și a curentului electric, dar împiedică lovirea între ele a bulelor de fluor și hidrogen. Pentru anozi se folosește un carbon aproape lipsit de grafit, cu suprafața foarte netedă. O problemă esențială a fabricării electrolitice a fluorului este corodarea materialului anodic, datorită formării unor fluoruri. De asemenea trebuie dată atenție efectului anodic, adică ridicării bruște a tensiunii la 70 V și mai mult, datorită arderii carbonului în curent de fluor. Deși fluorul poate fi înmagazinat și transportat în butelii de oțel sau cisterne, se recomandă fabricarea lui la locul de consum.

Fluorurile anorganice se pot prepara prin fluorurare electrochimică; pentru cele organice se poate folosi metoda Simons, care este o aplicare a fluorurării electrochimice menajate. Deși randamentele realizate nu sînt totdeauna mulțumitoare, metoda Simons este mai avantajoasă decît fluorurarea directă a compușilor organici, la care, datorită energiei de activare foarte mari a fluorului, nu se poate realiza o fluorurare atentă.

Kwasnic, W. Chemie-Ing.-Techn., 36, nr. 6, iun. 1964, p. 690—692.

Recuperarea platinei din catalizatori de platină uzați. Pentru recuperarea platinei din catalizatori de platină industriali, uzați, s-a ales un procedeu care se bazează pe dezagregarea acestor catalizatori cu soluție de hidroxid de sodiu sub presiune. El se desfășoară în mai multe etape, ajungîndu-se în final la acidul hexacloroplatinic pur, care poate fi utilizat direct pentru prepararea unui nou catalizator de platină. Se arată condițiile de aplicare a procedeului și rezultatele obținute. O determinare exactă a randamentului în platină este însă practic nerealizabilă, ținînd seamă că proprietățile higroscopice ale catalizatorilor uzați, greutățile obținerii totdeauna a unei probe medii exacte, precum și erorile de analiză nu permit o determinare exactă a platinei în catalizatorii uzați. Se apreciază, însă, că introducînd toate apele de spălare și deșeurile care conțin mai mult de 1 p.p.m. platină în procesul de recuperare pierderile în platină devin practic neglijabile.

Blume, H., Kurpiun, Ch. și Naundorf, W. Chem. Techn., 16, nr. 7, iul. 1964, p. 392—394.

Conversia prin fluidizare a oxidului de carbon cu vapori de apă, realizată la scară-pilot. Cercetările asupra conversiei oxidului de carbon cu vapori de apă au fost efectuate la scară-pilot, folosind drept catalizator Fe-Cr în stare fluidizată. S-a lucrat la temperaturi de 340—400°C, folosind șarje de circa 100 kg catalizator. S-au determinat influența vitezei liniare de admisie a gazului, a înălțimii stratului de catalizator și a temperaturii de lucru asupra activității catalizatorului și asupra energiei aparente de activare. S-au determinat pierderile de catalizator datorite eroziunii.

Janio, K. și Justat, A. Przem. Chem., 43, nr. 6, iun. 1964, p. 302—305.

Produse refractare obținute în cuptorul electric. Au fost puse la punct procedeele pentru obținerea unui șir de materiale refractare, prin topirea acestora în cuptorul cu arc electric tip Héroult. Materialele refractare obținute prin topire în arc prezintă o structură microcristalină și o aranjare a fazelor superioară calitativ față de materialele refractare obținute prin sinterizare și legate pe cale chimică. Ele prezintă de asemenea o densitate mai ridicată, o permeabilitate și o porozitate redusă; existența unor macrocristale întrepătrunse le ridică rezistența la eroziune și la acțiunea corosivă a lichidelor și vaporilor la temperaturi ridicate.

În cuptorul cu arc au fost obținute o serie de materiale refractare pe bază de ZrO_2, Al_2O_3 și SiO_2 pentru industria sticlei și siderurgie.

Alper, A. M. J. Four électrique, nr. 6, iun.-iul. 1964, p. 199—202.

Utilizarea făinii de fosforit. Într-o serie de soluri, cu acidități diferite, fosfații greu solubili ai acidului fosforic din făina de fosforit trec în formă solubilă și anihilează aciditatea solurilor, dăunătoare pentru culturi.

Datele obținute în urma unor experimentări îndelungate au demonstrat acțiunea pozitivă a făinii de fosforit introduse în soluri de tip cernoziom asupra recoltei de orz de toamnă. Făina de fosforit are o influență favorabilă nu numai asupra primei culturi, dar și asupra culturilor din anii următori. Se obțin de asemenea rezultate bune folosind amestecuri organo-minerale ce conțin făină de fosforit.

Klocikov, A. M. Zemledelie, nr. 6, iun. 1964, p. 31—33.

Ortofosfații de calciu și amoniu. Au fost identificați trei ortofosfați de calciu și amoniu cristalini — $CaNH_4PO_4.H_2O$ și două forme dimorfe ale $Ca(NH_4)_3(HPO_4)_2.H_2O$ — existînd în îngrășămintele pe bază de superfosfat amonizat, provenite din interacțiunea acestora cu solurile. Cele trei săruri nou descoperite există în cadrul sistemului cuaternar $CaO-NH_3-H_3PO_4-H_2O$, în intervalul de pH de la 4 la 10. Noile săruri au fost studiate din punct de vedere chimic și cristalografic, rezultatele determinărilor servind la explicarea proceselor care au loc în cazul amonizării superfosfatului.

Frazier, A. W., Lehr, J. R. și Smith, J. S. J. Agric. Food Chem., 12, nr. 3, mai-iun. 1964, p. 198—201.

ELECTROCHIMIE

Cinetica depunerii electrochimice a cobaltului, nichelului și wolframului din zgure topite. S-a studiat, folosind electrodul în formă de disc rotativ, cinetica depunerii catodice a cobaltului, nichelului, molibdenului și wolframului din zgure topite. Metoda a permis să se determine atît coeficienții de difuziune cît și sarcinile ionilor care participă în procesul catodic. S-a determinat că în atmosferă oxidantă (aer) și în cazul zgurelor neutre, pentru descărcarea ionilor de molibden și wolfram pînă la stare metalică se consumă trei electroni, iar pentru ionii de cobalt și nichel doi electroni. Din datele experimentale obținute s-au putut calcula coeficienții de difuziune și energiile de activare pentru ionii de cobalt, nichel, molibden și wolfram.

Baronenkov, V. N., Esin, O. A. și Șurîghin, P. M. Izv. VUZ, Țvet. Met. 7, nr. 3, 1964, p. 45—52.

Conductibilitatea electrică a eutecticului topit $LiNO_3-NaNO_3-KNO_3$. S-a stabilit o tehnică simplă pentru determinarea conductibilității electrice a topiturilor, folosind un nou tip de electrozi de referință sensibili, formați din sîrme subțiri de argint cufundate într-o soluție foarte diluată de $AgNO_3$. S-a studiat, cu ajutorul electrozilor de referință propuși, sistemul $LiNO_3-NaNO_3-KNO_3$ și s-a determinat conductibilitatea electrică a sistemului în intervalul 134—384°C.

King, L. A., Bissell, C. L. și Duke, F. R. J. Electrochem Soc., 111, nr. 6, iun. 1964, p. 720—721.

Influența unor săruri asupra conductibilității electrice a băilor de aluminiu. S-a studiat influența adăugării diferitelor săruri asupra ameliorării caracteristicilor fizico-chimice ale băilor de electroliză a aluminiului. S-a stabilit că un adaos de 3—5% $BaCl_2$ și $MgCl_2$ ridică întrucîtva conductibilitatea electrică a sistemelor de topituri $Na_3AlF_6-BaCl_2$ și $Na_3AlF_6-MgCl_2$; creșterea conținutului de fluorură de aluminiu în baie diminuează acest efect.

Rezultate optime se obțin cu adaosuri de fluorură de litiu și clorură de sodiu.

Vahobov, A. V. și Beliaev, A. I. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metallurghia i Gornoie delo, nr. 4, iul.-aug. 1964, p. 80—86.

Oxidarea anodică a propanului și a compușilor C_3 în soluții acide pe electrod de platină. S-a studiat oxidarea propanului, propenei, precum și a unor compuși C_3 oxigenați, în soluție de H_2SO_4 0,5M, la temperatură obișnuită, pe electrod de platină, ținîndu-se seamă atît de reacția dintre substanțele organice și oxigenul adsorbit pe electrod (negru de platină) cît și de reacția de dehidrogenare a acelorași

compuşi pe platina activată. Pentru fiecare caz s-au stabilit scalele de reactivitate, constatîndu-se că la + 0,4 V (NHS), în cazul reacţiei de dehidrogenare, reactivitatea variază în ordinea: izopropanol > propilenglicol > aldehidă propionică şi *n*-propanol > propan > acid propionic > propenă şi acetonă, pe cînd la + 1,5 V (NHS), în cazul reacţiei dintre compusul organic şi oxigenul adsorbit pe platină, reactivitatea variază în ordinea: izopropanol > *n*-propanol > aldehidă propionică > acetonă > propenă > propilenglicol > propan şi acid propionic.

S-a căutat să se explice diferitele mecanisme pentru oxidarea propanului la diverse potenţiale de electrod cuprinse între + 0,4 V (NHS) şi + 1,5 V (NHS).

Bianchi, G. şi Longhi, P. **Chimica Industria, 46, nr. 5, mai 1964, p. 501—508.**

Procesul catodic în cazul depunerii cobaltului din soluţii de sulfaţi.

Simonov, M. V. şi Rotinian, A. L. **Izv. VUZ Ţvet. Met., 7, nr. 3, 1964, p. 56—62.**

Hidrogenarea acetilenei pe electrozi de paladiu paladizat şi platină platinată.

Burke, L. D., Lewis, F. A. şi Kemball, C. **Trans. Faraday Soc.,60, nr. 497, mai 1964, p. 919—929.**

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Despre reacţia zirconului cu soda. S-a cercetat descompunerea concentratelor de zircon prin sinterizarea acestora cu carbonat de sodiu, procedeu care prezintă o serie de avantaje tehnologice faţă de metoda de topire cu hidroxid de sodiu.

Experienţele s-au efectuat la temperaturi de 900, 1 000 şi 1100°C, la diferite raporturi molare între $ZrSiO_4$ şi Na_2CO_3. Leşierea sinterului s-a făcut la 90—95°C, timp de 1 oră. Se dă schema unei leşieri duble cu soluţie de 40% H_2SO_4, care a dus la o extracţie a ZrO_2 de ordinul a 97—97,5%.

Lainer, A. I., Kolenkova, M. A., Şumeico, A. I. şi Kurliand, V. M. **Ţvet. met. 37, nr. 5, mai 1964, p. 66—69.**

Stadiul actual al fabricării electrolitice a aluminiului. Deşi principiul fabricării aluminiului a rămas cel iniţial, s-au realizat o serie de progrese cu privire la randamentul de curent, tensiunea de lucru, carboxireactivitatea anozilor şi efectul anodic. Se descrie o serie de fabrici moderne de aluminiu şi se prezintă cele două tipuri de celule cu anozi supuşi în prealabil unei coaceri şi cu anozi Söderberg, precum şi instalaţiile anexe: uzina de alumină, staţia de redresoare de curent, secţia de fabricare a anozilor, instalaţia de epurare a gazelor, turnătoria. Se indică cele două direcţii de preocupări principale care vor reieşi din evoluţia probabilă a tehnicii în anii viitori: 1) reducerea simultană a consumului de energie şi a cheltuielilor de investiţii, ceea ce va duce la construcţia de celule de mare intensitate de curent şi la efecte electromagnetice; 2) un control strict al condiţiilor electrolizei, al distanţei între poli şi conţinutului de oxid de aluminiu din baia topită.

Giory, J. P. **Chemie et Ind., 91, nr. 6, iun. 1964, p. 635—649.**

Obţinerea derivaţilor cloruraţi de puritate ridicată ai vanadiului din produse tehnice. A fost pus la punct un procedeu pentru purificarea compuşilor cloruraţi ai vanadiului (oxiclorura şi tetraclorura de vanadiu) bazat pe reţinerea impurităţilor de $FeCl_3$ şi $AlCl_3$ pe clorura de sodiu. Pentru aceasta, amestecul gazos format din compuşi de vanadiu impurificaţi s-a trecut printr-o coloană cu umplutură de NaCl la 250°C. Clorurile de fier şi de aluminiu reacţionează cu NaCl dînd compuşi cu volatilitate redusă $NaAlCl_4$ şi $NaFeCl_4$. Oxiclorura şi tetraclorura de vanadiu purificate prin procedeul descris au o puritate ridicată.

Korşunov, B. G., Fan Ci-Ţin şi Morozov, I. S. **Izv. VUZ, Ţvet. Met. 7, nr. 3, p. 114—118.**

Despre îmbogăţirea fracţionată în lantan a unui amestec de oxizi ai pămînturilor rare din soluţie complexată.

Banczykowna, K. şi Borkowski, B. **Przem. Chem., 43, nr. 6, iun. 1964, p. 308—310.**

APE REZIDUALE

Eliminarea detergenţilor din apele reziduale cu ajutorul precipitării de absorbţie. Se dau rezultatele cercetărilor de laborator asupra îndepărtării din apele reziduale a *n*-dodecilbenzensulfonatului de sodiu prin coagulare, folosind drept coagulant sulfatul de aluminiu şi triclorură de fier. Deşi în mediu alcalin conţinutul de detergent a putut fi scăzut cu 85%, totuşi a fost necesară o cantitate mare de coagulant, iar precipitatul abundent format provoca dificultăţi la îndepărtare.

Un precipitat uşor deshidratabil a fost obţinut folosind clorura de calciu, care, precipitînd fosfaţii din apele reziduale, formează flocoane cu o mare capacitate de absorbţie. În toate condiţiile de *p*H ale apelor reziduale randamentul de eliminare al detergenţilor a atins 95%, conţinutul de fosfaţi reducîndu-se concomitent cu 85%.

Kresta, V. şi Koubik, M. **Chemicky Průmysl, 14, nr. 6, iun. 1964, p. 287—290.**

Posibilităţi de regenerare electrolitică a apelor reziduale. Se descriu două procedee electrolitice, unul electrochimic şi celălalt amalgamo-metalurgic, cu care se pot rezolva două probleme importante de ape reziduale, şi anume prelucrarea economică a apelor reziduale de acid sulfuric cu conţinut de arsen, provenite de la rafinarea electrolitică a cuprului, şi prelucrarea apelor reziduale cu conţinut de decapanţi pe bază de acid sulfuric. Produsele recuperate au o valoare comercială relativ ridicată, justificînd aşa consumul de energie necesar prelucrării produselor reziduale.

Csizi, G. **Chemie-Ing.-Tech., 36, nr. 6, iun. 1964, p. 686—689.**

RADIOCHIMIE

Punerea la punct a unui combustibil nuclear pe bază de grafit şi importanţa acestuia pentru producerea de vapori la temperatură ridicată. Cercetări îndelungate au dus la elaborarea unui combustibil nuclear pe bază de grafit cu o durată de lucru mare, avînd o temperatură la suprafaţă care poate permite obţinerea de vapori de apă la temperaturi ridicate, de ordinul a 540—590°C. A fost construit un element combustibil în care grafitul serveşte drept moderator şi matriţă, combustibilul fiind format din carburi de uraniu şi de toriu.

Noul combustibil nuclear oferă o serie de avantaje, printre care se numără: costul scăzut al energiei electrice obţinute; temperatură mare la suprafaţă, ceea ce permite folosirea unui ciclu de vapori de mare eficacitate; o durată de funcţionare de peste 5 ani.

Meyer, E. A. şi Rickard, C. L. **Energie nucléaire, 6, nr. 3, mai 1964, p. 159—170.**

Dezactivarea electrolitică a suprafeţelor metalice impurificate cu izotopi radioactivi. În vederea dezactivării suprafeţelor metalice impurificate cu izotopi radioactivi s-a folosit procedeul de polisare electrolitică, care permite desprinderea unui strat metalic de ordinul micronilor. În urma polisării electrolitice a oţelului inoxidabil se obţine o suprafaţă metalică curată şi netedă. Se arată schemele unor dispozitive de polisare electrolitică, care pot fi folosite pentru dezactivarea camerelor fierbinţi şi a dispozitivelor-anexe.

Siewert, G. şi Trimborn, G. **Kernenergie, 7, nr. 5, mai 1964, p. 335—339.**

Cercetări asupra radiolizei tricloretilenei. Tricloretilena a fost supusă la iradiere gama în prezenţa aerului, în atmosferă de azot şi sub presiune scăzută, la temperaturi de —190, —75, şi 25°C, cu doze de $3{,}6.10^5$—$3{,}4.10^7$ rad. În urma iradierii s-au obţinut produse uleioase şi solide, cu un conţinut ridicat de clor şi cu mase moleculare cuprinse între 360 şi 386. Prin analiza spectrală în infraroşu au fost identificate produse ale radiolizei cu un conţinut scăzut în oxigen. Se presupune că derivaţii obţinuţi prin radioliză vor prezenta o activitate biologică ca pesticide.

Robalewski, A. şi Zielinski, W. **Przem. Chem. 43, nr. 6, iun. 1964, p. 318—320.**

Vulcanizarea simultană a cauciucului cu sulf şi radiaţii ionizante. S-a studiat vulcanizarea cauciucului sub influenţa radiaţiilor. Sub această influenţă se formează o structură peliculară cu proprietăţi fizico-mecanice favorabile care pot fi îmbunătăţite şi mai mult prin aplicarea sulfului. Pe această bază s-a elaborat un procedeu de vulcanizare a cauciucului. Sulful reacţionează cu cauciucul la 20°C sub influenţa radiaţiilor, cantitatea de sulf care intră în reacţie depinzînd liniar de doza radiaţiei. Viteza de reacţie a sulfului

depinde, de asemenea, de temperatura amestecului iradiat. Se arată cinetic și mecanismul formării legăturilor în timpul vulcanizării.

Taraszova, Z. N., Kozlov, V. F. și Dogadkin, B. A. **Magyar kémikusok Lapja, 19, nr. 7, iul. 1964, p. 354—359.**

Natura centrilor activi în reacția de schimb izotopic a hidrogenului pe silicagel γ-iradiat.

Boreskov, G. K., Kazanski, V. B. Miscenko, I. A. și Pariiski, G. B. **Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 157, nr. 2, iul. 1964, p. 384—387.**

Scintilatori lichizi organici. VI. Distirilbenzenii: proprietăți de scintilație și spectre de absorbție și fluorescență.

Heller, A. **J. Phys. Chem., 40, nr. 10, mai 1964, p. 2 839—2 850.**

CHIMIE ORGANICĂ

Clatrați ai hidrocarburilor aromatice cu complecși de $Ni(CN)_2.R.NH_2$. O serie de complecși formează cu hidrocarburi aromatice și derivați ai acestora clatrați solizi care sînt adecvați pentru separarea hidrocarburilor aromatice din amestecuri cu hidrocarburi alifatice. Contrar părerilor existente, conform cărora complecșii de $Ni(CN)_2$ alchilamine nu pot forma cu hidrocarburile aromatice clatrați, asemenea combinații fiind nestabile, autorii au preparat clatrați cu benzen, toluen și, în măsură mai redusă, cu xileni, cărora le-a stabilit curbele tensiunii de vapori. Din măsurătorile tensiunii de vapori precum și din valorile entalpiilor de disociere, respectiv de formare, reiese că compușii obținuți corespund $Ni(CN)_2.NH_3.C_6H_5$ a lui Hofmann. Pe baza rezultatelor obținute se discută structura clatraților obținuți și se fac anumite presupuneri asupra legăturilor hidrocarburilor aromatice în clatrați.

Gardalek, G., Trautmann, H. și Könnecke, H. G. **Chem. Techn., 16, nr. 7, iul. 1964, p. 409—413.**

Studiul procesului de migrare a deuteriului de la grupa hidroxilică la nucleul fenolului. La încălzirea unui amestec de fenoxid de sodiu și fenol, acesta din urmă fiind marcat cu deuteriu în grupa hidroxilică, s-a putut observa o migrare a deuteriului spre nucleul aromatic.

La temperatura de 100°C și după 90 min se stabilește un echilibru, la care are loc o repartizare egală a deuteriului între grupa hidroxil și următoarele trei poziții din nucleu: una *para* și două *orto*.

S-au determinat factorii la care reacția decurge în condiții optime, la diferite concentrații de fenoxid de sodiu. Astfel, s-a stabilit că viteza de reacție scade simțitor în cazul adăugării unor mici cantități de apă.

Pe baza datelor experimentale, autorii au putut trage concluzia că trecerea deuteriului de la grupa OD la nucleul fenolului reprezintă o substituție electrofilă, fenoxidul de sodiu avînd rolul de acceptor pentru deuteriu.

Tupițin, I. F. și Komarov, V. I. **J. Obș. himii, 34, nr. 6, iun. 1964, p. 1 703—1 710.**

Metodă nouă de sinteză a sărurilor de piriliu. Se descrie o nouă metodă de preparare a sărurilor de piriliu din fenil-acetilenă și clorurile unor acizi aromatici, în prezență de acizi Lewis. Rezultatele cele mai bune au fost obținute cu tetraclorura de staniu. Hexaclorstanații astfel obținuți au fost transformați în mediu de dimetil-formamidă-apă cu acid percloric în percloraților respectivi.

Randamente optime s-au obținut în cazul folosirii unui exces de clorură acidă și la temperaturi între −5 și +15°C.

Spectrele de absorbție în ultraviolet ale acestor combinații au fost obținute în soluții metanolice.

Schmidt, R. **Angew. Chem. 76, nr. 10, mai 1964, p. 437—438.**

Reacția dintre eugenol și gazul de sinteză. Sinteza 5,6,7,8-tetrahidro-3-metoxi-2-naftolului. Pentru a lămuri mecanismul reacției care are loc la tratarea lemnului sau ligninei cu un amestec de CO și H_2 în prezență de dicobalt-octacarbonil, autorii au supus condițiilor de hidroformilare eugenolul și izoeugenolul. În cazul eugenolului s-a obținut la 120—180°C și o presiune de 200—400 at ($CO:H_2=1:1$) un amestec compus din 40% 3-metoxi-4-hidroxi-1*n*-propilbenzen, 30—40% 5,6,7,8-tetrahidro-3-metoxi-2-naftol și 5% 4-(3-metoxi-4-hidroxifenil)-1-butanol. La hidroformilarea izoeugenolului produsul principal al reacției îl constituie 3-metoxi-4-hidroxi-1*n*-propilbenzenului, ceea ce concordă cu faptul binecunoscut al tendinței de hidrogenare a dublelor legături conjugate în condițiile reacției de hidroformilare.

Se discută mecanismul formării fiecăruia dintre produsele arătate, iar în partea experimentală sînt redate tehnica de efectuare a sintezelor cît și metodele de analiză.

Gaslini, F. și Nahum, L. Z. **J. Org. Chem. 29, nr. 5, mai 1964, p. 1 177—1 180.**

Reacția dintre izonitrozocetonă și acidul cianhidric. Izonitrozocetona reacționează cu acidul cianhidric la temperaturi superioare de 0°C (pînă la 30°C), în prezența unei cantități catalitice de substanță bazică, organică sau anorganică, ca: piperidină, KOH, KCN, NaCN. Lucrînd în condițiile cianhidrinizării compușilor carbonilici se obține 2-ciano-2-hidroxipropionamida (cianhidrina piruvamidei). Acest nou compus a fost studiat în privința caracteristicilor sale chimico-fizice și a comportării chimice; s-au descris și o serie de derivați ai săi.

Noua reacție a fost extinsă și asupra altor α-izonitrozocetone. Studiul ei a fost efectuat folosindu-se acidul cianhidric marcat. Mecanismul probabil al acestei reacții este: *1)* formarea 2-ciano-2-hidroxipropionaldoximei; *2)* ciclizarea acestui compus cu formarea 4-hidroxi-metil-izoxazolonimidei; *3)* protonarea atomului de hidrogen în poziția 3 și ruperea legăturii N-O cu formarea 2-cian-2-hidroxipropionamidei.

Nenz, A., Marangoni, L., Gallinela, E. și Ilucto, A. **Chimica Industria, 46, nr. 5, mai 1964, p. 509—517.**

Influența presiunii, în sinteza dien, asupra structurii și configurației sterice a produselor obținute. 1. Condensarea 1-vinilciclopentenei cu acrilatul de metil.

Elianov, V. S., Rudenko, V. A., Gonikberg, M. S. și Kuarov, V. F. **Izv. Akad. Nauk SSSR, nr. 6, iun. 1964, p. 1 082—1 090.**

Reacții periodice de oxidare în fază lichidă.

Jabotinski, A. M. **Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 157, nr. 2, iul. 1964, p. 392—395.**

Obținerea unor derivați ai hidrurii de aluminiu în urma reacției dintre hidrura de litiu-aluminiu și trimetil- sau dimetilamine.

Peters, M. F. **Canad. J. Chem., 42, nr. 7, iul. 1964, p. 1 755—1 758.**

O nouă sinzetă a oxazolului.

Bredereck, H. și Bangert, K. **Chem. Ber. 97, nr. 5 mai 1964, p. 1 414—1 423.**

INDUSTRIE ORGANICĂ

Eficacitatea procesului de oxidare a parafinelor lichide la acizi grași la temperaturi ridicate. Procesul de oxidare a parafinelor pentru obținerea acizilor grași se efectuează de obicei la temperaturi cuprinse între 101 și 108°C, obținîndu-se în cazul acesta conversii de 30—35%, considerate drept cele mai economice pînă în ultimul timp.

Pe baza lucrărilor autorilor acestui studiu s-a putut stabili că se pot obține rezultate calitative și cantitative comparabile, efectuînd procedeul fie la temperaturi joase și conversii mari, fie la temperaturi ridicate și conversii mici.

Studiul acestei interdependențe a arătat în cele din urmă posibilitatea realizării reacției de oxidare a parafinelor la temperaturi mai mari decît cele folosite pînă acum, rezultatele obținute în acest caz fiind chiar mai bune, deoarece se obțin randamente mai ridicate în acizi grași superiori.

În lucrare sînt redate de asemenea caracteristicile materiei prime utilizate, condițiile de efectuare a reacției și tabelele comparative ale rezultatelor obținute în condițiile oxidării la temperaturi joase și ridicate.

Țiskovski, V. K. și Sceglova, Ț. N. **J. prikl. himii., 37, nr. 6, iun. 1964, p. 1 324—1 328.**

Fabricarea combinată a tetraetilplumbului și tetrametilplumbului. Tetrametilplumbul se fabrică pe cale electrochimică din plumb și clorură de metil, în celule electrolitice cu anod de plumb și catod de mercur, electrolitul fiind o soluție de tetrametil-metal alcalin și aluminiu în bis-(2-metoxi)-dietileter («diglime»). Tetrametilplumbul format este distilat la 50—80°C și 50—100 torr, iar din reziduu, format în esență din $AlMe_3$-eterat în bis-(2-metoxi)-dietileter se regenerează electrolitul inițial. Ca transmițător de metil se folosește în acest procedeu amalgam de sodiu.

Procedeul de obținere a tetrametilplumbului poate fi cuplat cu cel de obținere a tetraetilplumbului. În acest caz, amalgamul rezultat la sinteza electrolitică a tetraetilplumbului este utilizat la regenerarea electrolitului pentru compusul metilic. În modul acesta, din cele două electrolize, care merg în paralel, rezultă atît tetraetilplumb cît și tetrametilplumb în cantități echivalente corespunzătoare unui raport în greutate de 1,2:2.

Lehmkuhl, H. Chemie-Ing.-Techn., 36, nr. 6, iun. 1964, p. 612—616.

O nouă metodă de obținere și fracționare a acizilor grași sintetici. Acizii grași sintetici obținuți industrial conțin în compoziția lor, în afară de acizii monocarboxilici normali, și o cantitate considerabilă de acizi dicarboxilici și de substanțe nesaponificabile, care pot totaliza peste 20% din cantitatea de acizi grași obținuți. Pentru evitarea acestui neajuns se propune o nouă metodă de obținere din săpun și de separare în fracțiuni a acizilor grași sintetici, bazată pe descompunerea selectivă a sărurilor acizilor grași cu bioxid de carbon sub presiune; metoda propusă permite să se realizeze descompunerea pînă la gradul dorit (90%) și să se pună în libertate cu ajutorul dizolvanților numărul de fracțiuni dorit, fără distilare. Descompunerea selectivă a acizilor grași permite realizarea unor importante economii de sodă, hidroxizi și acid sulfuric și mărirea randamentului în acizi grași cu cel puțin 15%.

Mankovskaia, N. K., Ponomarenko, I. A., Udovenko, S. A., Makarov, S. V. și Hlud, M. L. Him. i. tehn. topliv i masel, nr. 6, iun. 1964, p. 52—57.

Obținerea alcoolilor superiori tehnici din grăsimi. În procesul de fabricație a fibrelor sintetice se folosesc preparate speciale, așa denumiții modificatori, substanțe cu proprietăți tensioactive. Baza de materii prime pentru aceste substanțe o formează fracțiunile de alcooli alifatici C_6-C_{16} și $C_{18}-C_{22}$.

Studiind metoda de obținere a acestor alcooli din uleiul de cocos (pentru prima fracțiune) și din grăsime de balenă (pentru cea de-a doua), prin hidrogenarea catalitică a acestora, autorii au stabilit condițiile optime de efectuare a acestui procedeu. Astfel, în prezența catalizatorului de Cu-Cr, presiunea optimă este de 300 at, temperatura de 240°C, iar consumul de hidrogen se ridică la 22 Nm^3 pentru 1 kg materie primă.

Cu toate că hidrogenarea catalitică a grăsimilor pentru obținerea de alcooli alifatici se realizează de obicei pe scară industrială în strat fluidizat, autorii propun din considerente tehnice în cazul acesta un sistem catalitic în strat fix.

Maiorov, D. M., Boiarinova, L. A. și Blendin, I. V. J. prikl. himii., 37, nr. 6, iun. 1964, p. 1 220—1 292.

Considerații noi asupra sintezei clorhidrinelor și a dehidroclorurării și hidrolizei acestora. Obținerea unei serii de produși organici de importanță majoră pentru industrie, ca: oxidul de etilenă, oxidul de propilenă, etilenglicolul, propilenglicolul, epiclorhidrina, glicerina etc., se bazează pe reacția de hidroclorurare a unei serii de compuși nesaturați, cum ar fi etilena, propilena și alcoolul alilic. Clorhidrinele astfel obținute sînt dehidroclorurate cu hidroxizi alcalini pentru a da oxizii și, mai departe, glicolii respectivi. Analizînd o serie de aspecte teoretice și practice ale acestor reacții, autorii insistă îndeosebi asupra reacției dintre clor și apă, aprofundînd mecanismul hidroclorurării dublei legături cu ajutorul cationului $ClOH_2^+$.

Se tratează de asemenea pe larg problema dehidroclorurării clorhidrinelor în mediu alcalin și acid, cît și cea a reacțiilor secundare ale oxizilor organici.

Condițiile optime ale sintezei clorhidrinelor și cele ale dehidroclorurării, cît și schemele tehnologice respective completează acest studiu.

Myszkowski, J. și Zielinski, Z. Chimie et Ind., 91, nr. 6, iun. 1964, p. 654—665.

Tendințe noi în prepararea rășinilor schimbătoare de ioni.

Seidl, J., Malinsky, J. și Rahm, J. Chemické Listy, 58, nr. 6, iun. 1964, p. 651—656.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Asociația policlorurii de vinil în soluție. Policlorura de vinil se dizolvă într-o serie de dizolvanți numai parțial sub formă moleculară, restul formînd în soluții molecule asociate.

Studiind comportarea în acest sens a policlorurii de vinil într-o serie de dizolvanți și, în primul rînd, în metiletilcetonă, autorii au stabilit că formarea de molecule asociate depinde în primul rînd de natura dizolvantului, de modul de dizolvare și de masa moleculară a polimerului. Concentrația polimerului are în acest sens un rol secundar.

Moleculele asociate constau dintr-un număr definit de molecule. Diametrul lor se situează între 140 și 180Å, iar masa lor este de 11—25 ori mai mare decît masa unei molecule individuale.

Sub influența ultrasunetului și a căldurii, moleculele asociate se pot degrada parțial. Influența lor asupra viscozității soluțiilor este minimă, în schimb influențează în mod hotărîtor difuziunea luminii.

Hengstenberg, J. și Schuch. E. Makromol. Chem., 47, nr. 5, mai 1964, p. 55—70.

Metodă nouă de obținere a combinațiilor macrociclice din polimeri liniari. Se știe că polimerii heterocatenari, obținuți prin policondensarea în condiții în care au loc reacții de schimb între unitățile structurale ale polimerului, conțin totdeauna cantități mici (pînă la 1—2% față de polimer) de oligomeri ciclici.

Dacă polimerul liniar care poate furniza printr-o distrucție parțială macrocicluri este încălzit în condiții în care acestea din urmă pot fi îndepărtate din mediul de reacție prin distilare sau sublimare, echilibrul polimer $\rightleftarrows$ ciclu poate fi deplasat puternic spre formarea de produși ciclici.

Bazîndu-se pe acest fapt, autorii au găsit o nouă metodă de obținere a combinațiilor macrociclice, care constă în încălzirea unor soluții diluate de polimeri în condiții cînd pot avea loc reacții de schimb între unitățile structurale ale polimerului. Astfel de polimeri au fost obținuți prin policondensarea acetilacetonatului de beriliu cu o baie de bis-(β-dicetone), pentru care atît reacția de schimb între unitățile structurale cît și cea de formare decurg cu multă ușurință.

Cercetările autorilor au arătat că astfel de polimeri suferă în soluții diluate și la temperaturi relativ joase reacții de distrucție cu formare de macrocicluri, iar în soluții concentrate, în aceleași condiții, sau în stare solidă și la temperaturi mai înalte are loc reacția inversă, obținîndu-se polimeri cu proprietățile inițiale.

Korșak, V. V., Vinogradova, S. V. și Vinogradova, M. G. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 155, nr. 6, iun. 1964, p. 1 354—1 356.

Studiul polimerizării vinilciclohexanului cu sistemul catalitic $Al(i\text{-}C_4H_9)_3+TiCl_4$. S-au stabilit condițiile optime pentru procesul de polimerizare a vinilciclohexanului în soluție, în prezență de tetraclorură de titan și triizobutilaluminiu. Polivinilciclohexanul astfel obținut are un înalt grad de cristalinitate, o masă moleculară mare, o bună stabilitate termică, precum și proprietăți dielectrice excelente.

În timpul acestui proces de polimerizare are loc reacția secundară de izomerizare a vinilciclohexanului în etilidenciclohexan, catalizată de același sistem catalitic, ceea ce are drept urmare o scădere a randamentului în polivinilciclohexan.

Se descrie de asemenea metoda de sinteză a vinilciclohexanului pornind de la alcoolul β-feniletilic.

Perelman, A. I., Mașina, E. A. și Topeiev, A. V. Plast. masî, 5, nr. 8, aug. 1964, p. 3—6.

Reglarea structurii supramoleculare a polimerilor prin introducerea de nuclee de cristalizare artificiale.

Karghin, V. A., Sogolova, T. I. și Saposnikova, T. K. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 156, nr. 5, iun. 1964, p. 1 156—1 158.

Proprietăți fotoelastice ale polietilenei amorfe reticulate.

Nagai, K. J. Phys. Chem., 40, nr. 10, mai 1964, p. 2 818—2 826.

MEDICAMENTE

Sinteza analogilor structurali ai eledoizinei. De curînd s-a reușit să se izoleze din glandele salivare posterioare ale moluștelor octopode comestibile *Eledone moschata* și *Eledone Aldrovandi*, o polipeptidă — eledoizina — care are chiar în doze mici un efect vasodilatator și hipotensiv marcat. Autorii au sintetizat o serie de analogi structurali ai eledoizinei, în care unele resturi de aminoacizi au fost înlocuite prin altele sau omise cu totul și au studiat relația dintre structura chimică a acestor polipeptide și activitatea lor biologică. Cercetările au arătat că grupa C-terminală a moleculei de eledoizină are un rol important în mecanismul de

acțiune a peptidei, în timp ce grupa N-terminală nu are decît un efect minim asupra eficacității biologice.

Sandrin, E. și Boissonas, R. A. **Helv. chim. Acta, 47, nr. 5, iul. 1964, p. 1 294—1 332.**

Cercetări în domeniul tetraciclinelor. 21. Sinteza 10-ceto-9-oxi-9-metil-1,2,3,4,4*a*,9,9*a*, 10-octahidroantracenilor 2- și 3-substituiți. S-a realizat sinteza 10-ceto-9-oxi-9-metil-1,2,3,4,4*a*,9,9*a*,10-octahidroantracenilor, pornind de la cetolii triciclici, analogi tetraciclinei. Compușii sintetizați posedă un sistem inelar DCB, similar tetraciclinelor, fiind substituiți în pozițiile 2 și 3 prin grupe funcționale active de tipul halogenilor, grupelor epoxi, hidroxil, carbonil cetonic etc. S-a creat astfel posibilitatea introducerii în continuare a unor substituenți adecvați în molecula acestor compuși și apoi construirea celui de-al patrulea inel al tetraciclinelor. Substanțele sintetizate reprezintă deci niște intermediari importanți pentru sinteza preparatelor hidronaftocenice, înrudite cu antibioticele pe bază de tetraciclină.

Șemiakin, M. M., Kolosov, M. N., Se Iui-Iuan, Karapetian, M. G., Șen Huai-Iui și Gurevici, A. I. **Izv. AN SSSR, ser. him., nr. 6, iun. 1964, p. 1 013—1 024.**

O nouă diterpenă din *Salvia officinalis* L. și considerații asupra structurii picrosalvinei.

Linde, H. **Helv. Chim. Acta, 47, nr. 5, iul. 1964, p. 1 234—1 239.**

Morfolinmetiltetraciclina — un nou preparat solubil și caracteristica lui farmacologică.

Loghinov, A. V., Iofina, E. I., Dumova, A. M., Bîstrova, V. V., Strelnikov, I. E., Teterina, T. A. și Cirkova, O. O. **Antibiotiki, 9, nr. 6, iun. 1964, p. 483—491.**

COLORANȚI

O privire asupra coloranților pentru industria de covoare. Sînt trecuți în revistă principalii coloranți folosiți actualmente în industria de covoare. Se arată care sînt tendințele moderne în domeniul coloranților pentru covoare și tipurile de coloranți folosiți pentru diferite fibre, în particular pentru cele sintetice.

Allison, R. C. **Amer, Dyestuff Rep. 53, nr. 12, iun. 1964, p. 43—48.**

Fenomene de asociere la coloranții azoici. S-au studiat soluțiile apoase ale coloranților azoici orange-8 și orange-II cu ajutorul metodelor osmometrice, spectroscopice, viscozimetrice și polarografice. Rezultatele obținute arată că soluția de orange-8 conține în special anionii monomeri ai colorantului, chiar în concentrații apropiate de limita de solubilitate. Soluțiile de orange-II în concentrații de circa 10^{-2} moli/l conțin predominant anioni dimeri. Comportarea colorantului orange-8 poate fi explicată, atribuindu-i proprietățile unui electrolit tare 1 : 1.

La interpretarea izotermelor de vopsire trebuie să se țină seama și de coeficienții de activitate ai coloranților, independent de gradul lor de asociere.

Milicevic, B. și Eigenmann, G. **Helv. Chim. Acta, 47, nr. 4, iun. 1964, p. 1 039—1 047.**

COROZIUNE

Caracteristicile electrochimice ale coroziunii atmosferice. Se expun date asupra principalelor caracteristici ale coroziunii atmosferice. Se arată rolul pe care îl are adsorbția apei pe suprafața supusă coroziunii, urmată, în urma contaminării atmosferice, de formarea de electroliți agresivi. Pe baza cineticii de electrod se descriu mecanismul și etapele care influențează viteza de coroziune în cazul coroziunii uniforme cu degajare de hidrogen, cu reducere de oxigen și cu reducere de bioxid de sulf. Se discută formarea unor pile de aerare de diferite tipuri, care au loc în cazul coroziunii neuniforme (în special a suprafețelor metalice acoperite cu o peliculă de oxid).

Kaesche, H. **Werkstoffe u. Korrosion, 15, nr. 5, mai 1964, p. 379—390.**

Acțiunea corosivă a pulpei îngrășămintelor complexe de tip NPK asupra agitatoarelor din oțel austenitic. S-a pus la punct o metodă de încercare a materialelor destinate construcției de utilaje în industria îngrășămintelor complexe tip NPK. S-a cercetat influența *p*H-ului pulpei și a adaosurilor de KCl asupra gradului de coroziune al oțelului de construcție. S-a stabilit că oțelurile tip AKVS (0,09% C, 1,14% Mn, 0,32% Si, 9,79% Ni, 18,04% Cr, 0,12% Mo, 0,36% Ti) și AKV Extra S (0,09% C, 0,88% Mn, 0,51% Si, 10,49% Ni, 18,87% Cr, 1,77% Mo, 0,36% Ti) corespund întru totul ca materiale de construcție rezistente la coroziune.

Demiančok, J. **Chemicky Prûmysl, 14/39, nr. 7, iul. 1964, p. 354—356.**

Influența adaosurilor de fluoruri asupra rezistenței la coroziune și asupra comportării electrochimice a oțelurilor inoxidabile în soluții de acid azotic. Soluțiile de acid azotic cu adaosuri de fluoruri își găsesc o largă utilizare în decaparea oțelurilor inoxidabile și a aliajelor, a semiconductoarelor, în chimia analitică pentru dizolvarea unor precipitate greu solubile etc.

S-a stabilit că adăugarea la soluții de acid azotic a unor cantități mici de fluoruri de regulă duce la o creștere importantă a vitezei de coroziune a oțelurilor inoxidabile și că numai în cazul acidului azotic concentrat (24 *M*) se poate observa o reducere a coroziunii. Gradul de creștere al vitezei de coroziune a oțelurilor inoxidabile în soluții de acid azotic cu adaosuri de fluoruri depinde de concentrația moleculelor formate de acid fluorhidric. Moleculele de HF influențează practic puțin cinetica procesului catodic de reducere a acidului azotic și măresc viteza de coroziune prin reducerea frînării procesului anodic (de formare a peliculelor oxidice pe suprafața oțelului în urma oxidării cu acid azotic).

Miroliubov, E. N., Juc, L. M. și Kurtenov, M. M. **J. prikl. himii., 37, nr. 8, aug. 1964, p. 1 729—1 736.**

Sulfat de fier (II) în rugină.

Tanner, A. G. **Chem. and Ind., nr. 24, iun. 1964, p. 1 027—1 028.**

LACURI ȘI VOPSELE

Comportarea la sinterizare a pigmenților de alb de zinc. A fost cercetată comportarea la sinterizare a pigmenților de alb de zinc la aer, la temperaturi între 400 și 1 000°C. Mersul reacției de sinterizare a fost urmărit prin determinarea scăderii suprafeței la 400, 600, 800 și 1 000°C într-un timp de sinterizare de 110 min, precum și prin observații cu ajutorul microscopului electronic. Din izotermele de sinterizare și din observațiile la microscop rezultă că la 400°C nu apar efecte de sinterizare sensibile, la 600°C, însă, se constată atît o creștere a granulelor, precum și o schimbare morfologică a acestora. Din energiile de activare calculate, activitățile fotocatalitice determinate, precum și din fluorescența observată se deduce că la circa 800°C intervine o transformare în mecanismul de sinterizare și că în rețeaua de oxid se formează goluri de oxigen.

Magdanz, H. și Hering, I. **Farbe u. Lack, 70, nr. 8, aug. 1964, p. 603—611.**

Frecarea pigmenților în funcție de adsorbție. Urmărind existența unei relații între adsorbția liantului de un pigment și frecarea acestui pigment într-o moară cu bile, s-a cercetat mai întîi comparativ frecarea pigmentului după rețeta aplicată în producție și o rețetă determinată de adsorbție. Apoi s-a frecat o serie de pigmenți pe diferitele puncte ale unei izoterme de adsorbție. În continuare s-a frecat o serie de pigmenți, la care nu s-a măsurat adsorbția, după o rețetă bazată pe generalizarea rezultatelor obținute la adsorbție, și s-au comparat rezultatele obținute cu cele realizate în cazul frecării efectuate în condiții de producție. S-a constatat că există o legătură între adsorbția și frecarea unui pigment, și anume în condițiile frecării în mori cu bile de laborator cea mai bună dispersare a pigmentului are loc atunci cînd adsorbția acestuia este maximă. Cînd adsorbția superfial-specifică a unui liant nu variază prea mult, atunci frecarea poate fi determinată în mod simplu numai prin măsurarea mărimii suprafeței pigmentului.

Schütte, H. **Plaste u. Kautschuk, 11, nr. 7, iul. 1964, p. 431—434.**

Pulberea de mangan ca pigment în prepararea de acoperiri de protecție.

Kelkar, V. M. și Puntambekar, S. V. **Chem. and Ind., nr. 29, iul. 1964, p. 1 315 —1 316.**

AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ

Alchiloximetileteri ai zaharozei și glucozei ca agenți activi de suprafață. Alchilclormetileterii (alchil=*n*-hexil, *n*-octil, *n*-decil, *n*-tetradecil-, *n*-hexadecil-, oleil-, 2,6,8-trimetilnon-4-il-) se condensează în dimetilformamidă cu zaharoză sau glucoză, raportul mono/dieter depinzînd de raportul reactanților și de condițiile de lucru. Testele de

laborator, atît pe substanţe pure cît şi pe compoziţii cu 25% agent activ, indică că hexil-, octil-, decil- şi dodecileterii zaharozei prezintă activitate mai ridicată decît analogii superiori. Măsurătorile de activitate superficială dau — la 0,01% — tensiune superficială 27,5 — 42 dyne/cm, tensiune interfacială 2—13 dyne/cm, timp de udare Draves-Clarkson 17 s — 4 min, înălţimea spumei Ross-Miles imediată 1—3 cm. Decil-, dodecil-, tetradecil- şi hexadecilderivaţii, ca amestecuri de mono- şi dieteri, prezintă activitate similară alchilarilsulfonaţilor.

Ames, G. R., Blackmore, H. M. şi King, T. A. J. appl. chem. 16, nr. 6, iun. 1964, p. 245—249.

Asociaţii moleculare în cristalele amestecurilor binare de săpunuri. Lucrarea este consacrată studiului amestecurilor binare de săruri de sodiu ale acizilor graşi saturaţi cu catenă neramificată. Aceşti compuşi au fost studiaţi cu ajutorul razelor X în vederea identificării combinaţiilor moleculare posibile. Considerarea deosebirii relative a lungimii catenelor (raportul $\Delta n/n$, unde n este numărul atomilor de carbon din catenă) permite stabilirea unei reguli generale. În funcţie de valoarea acestui raport se observă întîi formarea soluţiilor solide, apoi a asociaţiilor moleculare în proporţii definite şi, în sfîrşit, cristalizarea separată a celor doi constituenţi. Rezultatele au fost confirmate de curbele solid — lichid pentru amestecurile respective de săpunuri.

Lecuyer, H. şi Dervichian, D. G. Kolloid Z. u. Z. Polymere, 197, nr. 1—2, iul. 1964, p. 115—122.

Absorbţia bioxidului de carbon în apă cu ajutorul substanţelor superficial active într-o coloană cu discuri.

Mika, V. Collect, czechoslov. chem. Commun., 29, nr. 6, iun. 1964, p. 1 492—1 495.

Micelizare în amestecuri de detergenţi anionici şi neionici.

Corkill, J. M., Goodman, J. F. şi Tate, R. F. Trans. Faraday Soc., 60, nr. 497, mai 1964, p. 986—995.

RĂŞINI SINTETICE

Acţiunea căldurii iradiate asupra materialelor plastice. S-a cercetat comportarea unui mare număr de materiale plastice — duroplaste şi termoplaste — la acţiunea unor temperaturi ridicate. Drept parametri care trebuiau cercetaţi s-au ales cîteva proprietăţi caracteristice ale materialelor, iar ca aparatură folosită s-a dovedit adecvat un radiator de căldură cu reglare continuă. Desfăşurarea temperaturii la suprafaţa materialului cercetat a fost urmărită cu ajutorul unui termoelement. Comparativ au fost studiate şi trei calităţi de lemn, cu o umiditate de 10%. Rezultatele experimentale au fost prezentate prin grafice, care permit o privire de ansamblu, comparativă, asupra stabilităţii la căldură a diferitelor materiale plastice. Din aceste rezultate mai reiese faptul că există un număr de materiale plastice care întrec lemnul în privinţa stabilităţii la aprindere şi la propagarea incendiului.

Thinius, K., Thater, R. şi Richter, K. Plaste u. Kautschuk, 11, nr. 7, iul. 1964, p. 398—408.

Metodă rapidă de determinare a densităţii unor răşini sintetice sub formă de granule. Densitatea răşinilor sintetice reprezintă o caracteristică importantă a acestora. Pe baza acestei proprietăţi se pot trage, într-o serie de cazuri, anumite concluzii asupra comportării fizico-mecanice a materialului respectiv. Astfel, de exemplu, se ştie că la polietilenă, o dată cu creşterea densităţii, scade gradul de ramificare, iar cristalinitatea, stabilitatea termică, duritatea, rezistenţa la rupere etc. cresc.

Deoarece densitatea polietilenei poate fi variată între anumite limite prin schimbarea condiţiilor de polimerizare, determinarea acestui parametru printr-o metodă rapidă şi accesibilă prezintă o importanţă mare.

Principiul metodei propuse de autori se bazează pe dislocuirea unui volum de lichid (etanol) prin introducerea într-un balon, prevăzut cu biuretă gradată, a unei cantităţi cîntărite (spre simplificare — întotdeauna aceeaşi) de granule din răşina respectivă. Volumul lichidului dislocuit, care reprezintă volumul granulelor, se citeşte direct pe biuretă.

În lucrare sînt redate valorile comparative obţinute pe baza acestei metode şi metoda Schwebe.

Koch, A. şi Giesemann, H. Plaste u. Kautschuk, 11, nr. 6, iun. 1964, p. 341—343.

Influenţa radiaţiilor electronice asupra structurii superficiale şi transluciditătii foliilor de materiale plastice folosite pentru ambalaj.

Schmidt-Lorenz, W. şi Grünewald, Th. Kunststoffe, 54, nr. 6, iun. 1964, p. 359—365.

ELASTOMERI

Energia internă şi energia de configuraţie a elastomerilor pe bază de etilenă şi propilenă. Cunoaşterea relaţiei tensiune-temperatură, determinată în condiţiile de echilibru termodinamic la elastomeri, are o deosebită importanţă atît pentru stabilirea proprietăţilor termodinamice cît şi pentru studiul configuraţiei catenelor macromoleculelor constituind reticularea produselor vulcanizate.

S-au determinat coeficienţii tensiune-temperatură în cazul unui copolimer etilenă-propilenă cu masă moleculară ridicată, care conţine 45% moli etilenă clorurată în soluţie de tetraclorură de carbon şi vulcanizată cu amestecuri pe bază de sulf. Cu ajutorul valorilor obţinute s-a calculat contribuţia energiei interne la forţa totală. De asemenea s-au studiat dependenţa temperaturii de media pătratului lungimii catenei, precum şi dependenţa $d\ln \bar{r}_0^2/dT$ de raportul de întindere. În continuare s-a reprezentat cu ajutorul ecuaţiei lui Mooney o diagramă întindere-deformare. Din această diagramă rezultă o concordanţă perfectă între constanta $2C_1$ din ecuaţia folosită şi modulul K al ecuaţiei valabile pentru produse care nu sînt reticulate conform unei repartiţii Gauss.

Crespi, G., Natta, G. şi Flisi, U. Chimica Industria, 46, nr. 7, iul. 1964, p. 746—751.

Folosirea unor surse puternice de radiaţii în industria cauciucului. Experienţa cîştigată în domeniul utilizării multilaterale a radiaţiilor ionizate poate fi extinsă şi asupra industriei cauciucului. Astfel, s-a constatat că se poate obţine un efect puternic de vulcanizare în cazul iradierii unor amestecuri care conţin polimeri înalţi. Chiar dacă anumiţi elastomeri se arată rezistenţi sub influenţa unor astfel de radiaţii, o schimbare a proprietăţilor fizice este inerentă în asemenea cazuri.

În această lucrare, autorul se ocupă mai ales de chimia şi tehnologia proceselor iniţiate de radiaţiile ionizante în masa elastomerilor, cît şi de problema alegerii unor surse adecvate de radiaţii pentru realizarea industrială a unor astfel de procedee.

Supunînd influenţei radiaţiilor ionizante o serie de amestecuri de cauciuc, care se deosebesc între ele prin natura polimerului, materialul de umplutură cît şi plastifiantul folosit, autorul a stabilit doza optimă pentru fiecare caz în parte, care, exprimate în Mred, oscilează între 10 şi 100. Cu această ocazie s-a constatat că doza optimă depinde mai ales de natura polimerului, mai puţin de cea a materialului de umplutură şi de loc de gradul de umplere cu acest material.

Sieber, M. Kautschuk u. Gummi, Kunststoffe, 17, nr. 6, iun. 1964, p. 303—309.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Produse chimice moderne pentru combaterea gîndacilor. Articolul prezintă o trecere în revistă a insecticidelor moderne, utilizate cu succes în combaterea gîndacilor din culturile agricole.

S-au utilizat preparate lichide cu petrol rafinat ca diluant şi acetonă şi toluen ca agenţi de solubilizare. S-au experimentat următoarele insecticide: Diazinon, Malathion, Entex, NIA 9203, Hercules 7846, Chlordan, MCA-600 etc.

Rezultate optime au dat MCA-600 şi Diazinonul. S-au obţinut eficacităţi ridicate şi la folosirea DDVP, Dibrom-ului, Korlan-ului, Dipterex-ului, Sevin-ului şi Dimethoate-ului, precum şi a atractanţilor pe bază de Kepone. Se recomandă tratamentele combinate cu produse complexe (Diazinon + Malathion).

Greyson, J. Mc D. Pest Control, 32, nr. 6, iun. 1964, p. 22—24, 72.

Efectul temperaturii asupra solubilităţii în apă a insecticidelor Phorate şi Disulfoton. Soluţii apoase saturate de Phorate şi Disulfoton au fost extrase cu diclormetan; cantitatea de insecticid dă faza organică care a fost comparată prin cromatografie de gaz-lichid cu cantităţi-standard. S-a folosit o coloană de 30 cm umplută cu celită

cu 2,5% elastomer siliconic şi 0,25% răşină Epikote 1 001 la 140°C, cu azot ca purtător. Solubilitatea în apă creşte cu temperatura (Phorate 5°C, 11 mg/l; 25°C, 19 mg/l; Disulfoton 5°C, 9 mg/l, 25°C, 18 mg/l).

Lord, K. A. şi Burt, P. E. **Chem. and Ind. nr. 28, iul. 1964, p. 1 262—1 263.**

Despre termenele de păstrare a ierbicidelor. S-au cercetat probe de preparate pe bază de 2,4-D şi 2,4,5-T (ester butilic şi sare de amină), care erau depozitate de 5—8 ani în butoaie metalice. Cercetările efectuate au arătat că conţinutul de substanţă activă al preparatelor, ca şi eficacitatea lor ierbicidă nu au suferit modificări. Rezultatele obţinute permit să se tragă concluzia că preparatele menţionate sînt stabile şi nu-şi pierd proprietăţile toxice prin depozitarea îndelungată în condiţii nefavorabile. Se impune însă depozitarea în încăperi speciale care să asigure protecţia contra incendiilor.

Sannikov, G. P. **Zasc. rast. ot vred. i boleznei, 9, nr. 6, iun. 1964, p. 34.**

Permanganatul de potasiu, un algicid pentru turnurile de răcire pentru apă. Alegerea chimicalelor pentru controlul creşterii algelor pe turnuri de răcire pentru apă se bazează pe evaluarea cantităţii de produs chimic care inhibă sau omoară alga şi a metodei de aplicare pentru folosirea cît mai eficientă a chimicalelor. Se descriu procedeele de laborator pentru determinarea cantităţilor relative de produse chimice necesare pentru a preveni creşterea algelor din turnurile de apă, concentraţiile necesare ale acestora, precum şi timpul de tratament pentru omorîrea algelor. În acest scop, au fost cercetate: permanganatul de potasiu, sulfatul de cupru, almazida (o sare cuaternară de amoniu sau de amină) şi Algimycin MT-4 (un produs organic cu mercur), concentraţiile folosite pentru prevenirea creşterii algelor fiind respectiv 6, 6, 3 şi 2 p.p.m. Duratele tratamentelor pentru omorîrea algelor au fost: pentru 10 p.p.m. $KMnO_4$ 4—6 ore, pentru 3 p.p.m. Almazide 9—12 ore, pentru 3 p.p.m. Algimycin MT-4 0,25—4 ore; 10 p.p.m. $CuSO_4.5H_2O$ nu omoară algele nici în 42 de ore. Variaţia *p*H din mediu între 6 şi 8,5 nu influenţează proprietăţile algicide ale 10 p.p.m. $KMnO_4$.

Fitzgerald, G. P. **Ind. Engng. Chem., Product Research and Development, 3, nr. 2, iun. 1964, p. 82—85.**

Durata acţiunii artrazinului şi simazinului. Simazinul şi artrazinul se folosesc pentru distrugerea buruienilor din culturile de porumb, care manifestă o mare rezistenţă faţă de aceste preparate. Recent, s-au efectuat experimentări pentru determinarea acţiunii reziduale ale celor două preparate asupra culturilor furajere.

Rezultatele au arătat că acţiunea simazinului şi artrazinului depinde de gradul de infestare cu buruieni al culturilor. Pe solurile cu o cantitate mijlocie de buruieni, preparatele introduse chiar în cantităţi mijlocii s-au dovedit a fi de mare eficacitate, atît în primul an, cît şi în următorii 1—2 ani, eficacitatea reziduală fiind mai mare atunci cînd umiditatea solurilor este mai ridicată. În solurile puternic infestate s-au obţinut rezultate bune folosind doze mari (4—8 kg/ha). Folosind doze mai mici (2 kg/ha), nu s-a manifestat acţiunea reziduală.

Ciubarov, G. V. **Zemledelie, nr. 6, iun. 1964, p. 61—63.**

Sinteza unor noi derivaţi ai acidului carbamic. Cercetări recente au arătat că o serie de derivaţi ai acidului carbamic prezintă excelente proprietăţi ierbicide şi insecticide. Aducînd o contribuţie la studiul legăturii dintre structura şi activitatea biologică a unei game întregi de derivaţi ai acidului amintit, autorii au sintetizat o serie de esteri ai acestuia, pe baza reacţiei dintre 2-β-hidroxietilpiridina şi arilizocianaţii.

Se descrie metoda de sinteză a acestor derivaţi, care constă în adăugarea treptată a 2-β-hidroxietilpiridinei la arilizocianatul respectiv, amestecul reacţionînd 3—4 ore la temperatura de fierbere, filtrarea precipitatului obţinut şi recristalizarea lui dintr-un dizolvant adecvat. În cazul cînd esterul acidului carbamic se prezintă sub formă de lichid, acesta se separă din amestecul de reacţie prin distilare fracţionată.

Produsele au fost analizate şi verificate din punct de vedere al activităţii lor biologice.

Şvetova-Şilovskaia, K. D., Melnikov, N. N., Borisova, I. M. şi Novikov, E. G. **J. Obş. himii, 34, nr. 6, iun. 1964, p. 1 779—1 780.**

Activitatea, structura şi proprietăţile insecticide ale unor fosfaţi de dietilnitronaftil.

Fukuto, T. R., Metcalf, R. L., Frederikson, M. şi Winton, M. J. **J. Agric. Food Chem., 12, nr. 3, mai-iun. 1964, p. 228—231.**

Zinebul în combaterea peronosporozei tutunului.

Kiriuhina, R. I. **Zaşc. rast. ot vred. i boleznei, 9, nr. 6, iun. 1964, p. 45.**

CHIMIE BIOLOGICĂ

Studiul unor polipeptide regulate cu succesiunea glicil-prolil-oxiprolil izomorfă cu colagenul. Se descrie sinteza unei polipeptide regulate cu succesiunea glicil-prolil-oxiprolină izomorfă cu zonele pseudocristaline ale colagenului.

În procesul de obţinere a polipeptidelor prin metoda cu tetraetilpirofosfit (una dintre cele mai bune metode de obţinere a polipeptidelor din peptidele libere) are loc blocarea parţială a grupelor aminice de către compuşii fosforului.

S-a determinat masa moleculară a polipeptidei sintetice prin diverse procedee şi s-a realizat fracţionarea ei pe mase moleculare în coloane umplute cu Sefade G-25.

Şibnev, V. A. şi Debabov, V. G. **Izv. AN SSSR ser. him., nr. 6, iun. 1964, p. 1 043—1 049.**

Efectul adăugării îngrăşămintelor minerale asupra structurii aminoacizilor unor culturi agricole. S-au efectuat experimentări în vederea stabilirii influenţei îngrăşămintelor cu azot, fosfor şi potasiu asupra conţinutului de aminoacizi liberi şi asupra compoziţiei proteinelor din frunze, rădăcini şi seminţe la o serie de culturi: porumb, cartofi, fasole şi orz. În cazul unei alimentări insuficiente cu azot, conţinutul de aminoacizi liberi în ţesuturile plantelor scade brusc; în cazul unei insuficienţe în fosfor şi potasiu şi la un conţinut ridicat de azot — conţinutul aminoacizilor liberi creşte considerabil. Conţinutul total al aminoacizilor liberi din plante variază în general în urma modificării conţinutului de acid asparagic şi glutamic, alanină, arginină, leucină, asparagină şi glutamină; conţinutul majorităţii celorlalţi aminoacizi ca şi cel al aminoacizilor din proteine aproape că nu variază în funcţie de îngrăşămintele adăugate.

Pleşkov B. P. **Izv. Timiriazevskoi Selskohoz. Akad., nr. 3, mart. 1964, p. 141—151.**

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea fotometrică a impurităţilor de antimoniu în galiu, indiu şi taliu. Pentru determinarea impurităţilor de ordinul microgramelor de antimoniu, conţinute în galiu, indiu şi taliu, se efectuează extracţia antimoniului cu o soluţie de acid dietilditiocarbamic în cloroform, dintr-o soluţie de acid sulfuric şi acid clorhidric. În continuare se separă antimoniul de celelalte elemente ce deranjează determinarea fotometrică, prin extracţie cu eter sub formă de complex piridină-iodură. Antimoniul se determină apoi fotometric în prezenţă de fenilfluoronă. Sensibilitatea metodei este de 5.10^{-5}%; eroarea relativă este de 8%.

Biriuk, E. A. **Zavods. labor. 30, nr. 6, iun. 1964, p. 651—652.**

Utilizarea 8-mercaptolinei, drept reactiv gravimetric pentru determinarea paladiului şi nichelului. Pentru determinarea gravimetrică a paladiului şi nichelului s-a folosit sarea de sodiu a 8-mercaptolinei, care este relativ stabilă la oxidare în aer. Paladiul se precipită în soluţie 1—1,5 *M* de HCl ca $Pd(C_9H_6NS)_2$. Nichelul se precipită la *p*H 2—3, ca $Ni(C_9H_6NS)_2$, în prezenţa unui exces de bioxid de sulf, pentru a preveni oxidarea reactivului. Precipitarea paladiului şi a nichelului se poate face consecutiv, din aceeaşi soluţie. După filtrare, precipitatele se spală cu o soluţie de alcool şi se usucă în aer la 120°C. Eroarea analizei este $\pm 0{,}2$% pentru soluţii etalon şi de 1—10% pentru soluţii conţinînd ambele metale.

Dalziel, J. A. W. şi Kealey, D. **The Analyst, 89, nr. 1 059, iun. 1964, p. 411—414.**

Determinarea arsenului în siliciu, germaniu şi arseniura de galiu. A fost pusă la punct o metodă de înaltă sensibilitate pentru determinarea microcantităţilor de arsen ($\geqslant 0{,}01$ micrograme) în siliciu şi germaniu metalic de înaltă puritate.

Metoda se bazează pe hidrogenarea compușilor arsenului cu hidrogen născînd pînă la hidrogen arseniat. Acesta reacționează cu $HgBr_2$ formînd $As(HgBr)_3$, colorat în galben. Intensitatea coloraţiei este în funcţie de concentraţia arsenului. Determinarea se efectuează prin comparare cu culoarea unor soluţii etalon. Durata determinării este de circa 3,5 ore. A fost elaborată de asemenea o metodă pentru separarea arsenului elementar din masa principală de arseniură de galiu, bazată pe solubilitatea lor diferită în alcool etilic şi urmată de determinare colorimetrică.

Tumanov, A. A., Sidorenko, A. N. şi Taradenkova, F. S. **Zavods. labor., 30, nr. 6, iun. 1964, p. 652—654.**

Analiza substanţelor tensioactive neionogene. Determinarea poliglicerinelor cu ajutorul cromatografiei în strat subţire. Cu toate că emulgatorii pe bază de poliglicerină au o activitate foarte bună, folosirea lor în industria alimentară a fost interzisă într-o serie de ţări datorită acţiunii lor toxice.

De aici rezultă importanţa majoră de determinare a acestora, mai ales în prezenţa glicerinei.

Deoarece metodele cunoscute pînă acum prezintă o serie de dezavantaje, autorii propun un nou procedeu de identificare cantitativă a poliglicerinelor în prezenţă de monoglicerine, bazat pe cromatografia în strat subţire a produsului de analizat pe silicagel. Pe baza acestei metode se pot determina cantităţi foarte reduse (1%) de diglicerine în prezenţa a 99% glicerine. Procedeul se pretează mai ales pentru identificarea emulgatorilor pe bază de poliglicerină.

Seher, A. **Fette-Seifen-Anstrichmittel, 66, nr. 5, mai 1964, p. 371—374.**

Reproductibilitatea valorilor R_f şi corelaţia dintre spoturile cromatografice pe hîrtie şi pe plăci cu strat subţire. Cromatografia pe strat subţire se poate folosi în locul sau împreună cu cromatografia pe hîrtie pentru identificarea antibioticelor. Pentru a compara cele două tehnici în ceea ce priveşte reproductibilitatea valorilor R_f şi corelaţia dintre spoturile cromatografice s-au analizat o serie de antibiotice atît prin cromatografia pe hîrtie, cît şi prin cromatografia pe strat subţire de gel de silice şi de celuloză, folosind de fiecare dată aceeaşi fază mobilă. Cercetările efectuate au arătat că hîrtia este un sistem cromatografic superior şi că între spoturile pe hîrtie şi pe plăci subţiri cromatografice nu există decît o corelaţie limitată. În general, hîrtia este superioară celulozei şi gelului de silice în ceea ce priveşte reproductibilitatea valorilor R_f. Spoturile de antibiotice sînt reproduse cu mai mare precizie pe hîrtie şi celuloză, dar corelate în jur de 50% din timp; gelul de silice s-a dovedit cel mai puţin satisfăcător în ceea ce priveşte reproductibilitatea şi corelaţia spoturilor.

Brodasky, T. F. **Analyt. Chem., 36, nr. 6, mai 1964, p. 996—999.**

Determinarea spectrofotometrică a lantanului (III) folosind (*o*-arsenofenilazo)-1-naftol-2-disulfonatul-3,6 de sodiu (toron) drept reactiv cromogen. Se descrie folosirea *o*-(arsenofenilazo)-1-naftol-2-disulfonatului-3,6 de sodiu (toronului) ca reactiv cromofor pentru dozarea lantanului (III). Acest reactiv formează cu lantanul (III) un chelat de culoare roşie avînd λ_{max} la 515 mμ. Compoziţia chelatului lantan: toron este 1:2, iar valoarea constantei de stabilitate, determinată prin două metode diferite, este $4{,}4 \pm 0{,}1$. Se indică condiţiile pentru microdozările colorimetrice ale lantanului (III). Legea lui Beer este verificată pentru domeniul de concentraţii 0,34—16,7 p.p.m. lantan, în prezenţa unui exces mare de toron. Cercetîndu-se influenţa temperaturii asupra stabilităţii culorii s-a găsit că chelatul îşi menţine aceeaşi intensitate de culoare într-un domeniu larg de temperatură. De asemenea s-a constatat că intensitatea culorii rămîne stabilă în domeniul de $pH = 4-8$. Sensibilitatea definită de Sandell este $0{,}0463\gamma/cm^3$, sensibilitatea practică este $0{,}463\gamma/cm^3$ la 545 mμ. De asemenea s-a studiat efectul ionilor străini asupra sistemului. Întrucît o serie de cationi şi anioni interferează în reacţie, ei trebuie eliminaţi înaintea determinării lantanului.

Sangal, S. P. şi Dey, A. K. **Chim. analyt. 46, nr. 5, mai 1964, p. 223—226.**

Separarea prin cromatografie pe hîrtie a unor produse ce apar în timpul procesului de fabricare a melaminei. S-a stabilit o metodă de separare, prin cromatografie pe hîrtie a derivaţilor *s*-triazinici care apar în cursul procesului de fabricare a melaminei. Ea este ascendentă unidimensională. Folosindu-se hîrtii neimpregnate, pentru migrări lente, se poate realiza un bun efect de separare după $3^1/_2$ pînă la 4 ore. Drept eluant s-a folosit o serie de sisteme care reacţionează bazic, iar drept agent de stropire cîţiva indicatori de fluorescenţă, precum şi azotatul de argint. Mărimea spoturilor obţinute dă şi indicaţii orientative asupra concentraţiei componentelor. Fiind simplă, rapidă şi eficace, metoda propusă este adecvată pentru laboratoarele uzinale.

Bieling, H. şi Wnzel, G. **Plaste u. Kautschuk, 11, nr. 7, iul. 1964, p. 409—410.**

Separarea prin cromatografie de gaze a hidrocarburilor C_6-C_8 şi determinarea lor cantitativă pe lîngă hidrocarburi nearomatice. Pe baza cercetărilor efectuate s-a stabilit că pentru separarea etilbenzenului, *p*-xilenului şi *m*-xilenului se poate folosi, ca fază lichidă, pe lîngă 7,8-benzochinolina şi α, β-dinaftilsulfura, care este mai stabilă termic (nu este volatilă la temperaturi de analiză pînă la 90°C). Separarea acestor trei hidrocarburi a fost realizată într-o coloană de 8 m lungime. Cum însă atît 7,8-benzochinolina cît şi α, β-dinaftilsulfura nu sînt suficient de selective pentru separarea hidrocarburilor alifatice care au punctele de fierbere în acelaşi domeniu ca hidrocarburile aromatice menţionate, pentru realizarea unei separări concomitente a hidrocarburilor aromatice de cele alifatice şi a etilbenzenului de *p*-xilen şi *m*-xilen s-a folosit o coloană cu umplutură mixtă care conţinea ca fază lichidă eterul *n*-propilic al acidului 3,5-dinitrobenzoic şi etilenglicol-bispropionileter.

Pentru determinarea cantitativă a hidrocarburilor aromatice C_6-C_8 pe lîngă hidrocarburi alifatice s-au folosit două coloane dispuse în paralel: una cu umplutură mixtă şi una cu umplutură specifică pentru separarea xilenilor, cu α-β-dinaftilsulfură sau 7,8-benzochinonă ca fază mobilă.

Metoda propusă răspunde cerinţelor ridicate de practica industrială.

Höfmann, M., Leibnitz, E. şi Könnecke, H. G. **Chem. Techn., 16, nr. 7, iul. 1964, p. 414—420.**

Determinarea volumetrică a germaniului ca acizi dipoliologermanici.

Nazarenko, V. A. şi Fliatnikova, G. V. **Ukrain. Him. J., 30, nr. 7, iul. 1964, p. 762—768.**

DIVERSE

Topochimie. Se pune în evidenţă rolul major al stării cristaline, respectiv al regularităţii tridimensionale şi efectele ei asupra mecanismului vitezei şi a produselor reacţiilor în stare solidă ale compuşilor organici. Factorii topochimici determină desfăşurarea anumitor tipuri de reacţie în stare solidă, ce decurg cu cantitatea minimă de mişcare atomică sau moleculară. Ca teste se indică: *a)* comportarea diferită a compuşilor foarte apropiaţi, *b)* comportarea diferită a unui compus în stare solidă sau dispersă şi *c)* modificările polimorfe ale unui compus dat, care arată diferenţe semnificative în comportarea chimică. Principiul cantităţii minime de mişcare şi testele corespunzătoare sînt verificate pe exemplele fotochimiei acizilor *trans*-cinamici şi *cis*-cinamici şi 2,5-dimetil-1,4-benzochinonei, fotocromiei, termocromiei şi fotochimiei unor anili ai salicilaldehidelor.

Cohen, M. D., Schmidt, G. M. J. şi alţii. **J. Chem. Soc., iun. 1964, p. 1 996—2 100.**

Unele particularităţi ale chimiei temperaturilor înalte din punctul de vedere al termodinamicii chimice. Articolul este consacrat proprietăţilor termodinamice ale substanţelor la temperaturi înalte. Se include în chimia temperaturilor înalte domeniul cuprins între 1 000 şi 50 000°K, deoarece la temperaturi mai mari atomii sînt în mare parte ionizaţi, formînd plasma.

Se discută proprietăţile termodinamice ale gazelor la presiune constantă, definiţiile termodinamice pe baza similitudinii chimice a substanţelor şi reacţiilor, proprietăţile gazelor la presiuni variabile şi procesele de vaporizare la temperaturi înalte, cu referire specială la compuşii halogenaţi şi oxigenaţi ai Li, Ba, Be, Ti, Al, Zr, ai lantanidelor şi carbonului.

Kireev, V. A. **Usp. himii, 33, nr. 6, iun. 1964, p. 707—731.**

Informații economice

Noutăți din domeniul exportului de produse românești

Acid salicilic și benzoat de sodiu

Aceste produse sînt puse la dispoziția exportului de către întreprinderea Sinteza din Oradea.

Recent au fost încheiate noi contracte, care însumează mai multe zeci de tone din aceste produse, cu firme din Elveția.

Celuloză din stuf

În cursul lunii septembrie a fost încheiat un nou contract pentru livrarea de celuloză din stuf în Anglia. Tot în cursul acestei luni, la Constanța, pe vasul Oakmore a fost încărcată o cantitate de celuloză din stuf cu destinația Anglia.

Produse sodice

Între vînzările de produse sodice românești încheiate în cursul lunii septembrie se pot cita:

— o cantitate de aproape 200 t sodă caustică vîndută în Turcia în cadrul tîrgului care a avut loc în cursul acestei luni la Izmir;

— o cantitate de mai multe zeci de tone sodă calcinată ce a fost vîndută unei firme din Israel;

— o cantitate de mai multe sute de tone sodă caustică, ce a fost comandată de către Republica Democrată Vietnam.

Expedierile de produse sodice românești pe cale maritimă au avut loc prin porturile Brăila și Constanța.

De asemenea au fost expediate peste 3 000 t sodă caustică pentru Republica Arabă Unită și circa 200 t sodă calcinată cu destinația Italia.

Fluosilicat de sodiu

Contractele lunii septembrie pentru livrarea de fluosilicat de sodiu românesc însumează aproape 500 t, expediate în R.P.U. și Italia. O bună parte din cantitatea comandată de firma italiană a fost încărcată la Brăila pe vasul libanez Marlene.

Clorură de calciu

În prezent este în curs de derulare un contract pentru livrarea mai multor sute de tone de clorură de calciu calcinată în Republica Populară Ungară. Acest contract a fost majorat în cursul lunii septembrie cu aproape 100 t. Produsul, cu o concentrație de minimum 95% $CaCl_2$, este pus la dispoziția exportului de către Combinatul chimic-Borzești.

Policlorură de vinil

Recent a fost încheiat un contract pentru livrarea a mai multe zeci de tone de policlorură de vinil în Turcia. Este prima vînzare de policlorură de vinil în anul 1964 pe piața Turciei. Produsul este obținut prin polimerizare în emulsie de către Combinatul chimic-Borzești.

Ulei de anilină

Vînzările lunii septembrie pentru ulei de anilină românească însumează aproape 100 t. Între piețele de desfacere se pot cita Franța, India și Olanda.

Coloranți

Întreprinderile Colorom—Codlea și Getica—București pun la dispoziție exportului un sortiment variat de coloranți organici. Acest sortiment cuprinde: coloranți direcți, direcți diazotabili, direcți rezistenți la lumină, de sulf, de sulf solubili în apă, azonaftoli, azo-săruri, azo-baze, acizi, acizi cromatabili pentru semilînă, pentru piele, de dispersie (pentru vopsirea fibrelor poliamidice și a altor fibre sintetice).

Livrările de coloranți organici românești la export se execută sub controlul Laboratorului central coloristic din București.

Ultimele vînzări de coloranți organici românești au fost încheiate cu firme din Olanda, Pachistan și Siria.

Sulfat tribazic de plumb

În ultimul timp, la uzinele 9 Mai din București au fost executate o serie de perfecționări în procesul tehnologic de fabricare a sulfatului tribazic de plumb. Sulfatul tribazic de plumb este un nou produs în nomenclatorul produselor chimice românești de export.

Acest produs își găsește întrebuințare ca stabilizator în prelucrarea policlorurii de vinil, în special în cazul prelucrării la temperaturi ridicate.

Insecticide clorurate

Întreprinderea Soiuzchimexport din Moscova a cumpărat de curînd noi cantități de insecticide clorurate românești. Se poate cita, de exemplu, contractul pentru livrarea a mai multe sute de tone de Hexacloran (hexaclorciclohexan cu un conținut de minimum 13,5% izomer activ γ).

Hidrocarburi aromatice

Contractele lunii septembrie pentru xilen (nitrare) însumează peste 1 500 t. În Suedia, acest produs s-a livrat pînă acum ambalat în butoaie; în prezent se expediază pe cale maritimă în vase-tanc. În luna septembrie au mai cumpărat xilen românesc Polonia și Belgia. Tot în luna septembrie au fost vîndute aproape 1 500 t toluen (nitrare) în Republica Arabă Unită și Elveția.

Ulei de antrenare

Distileria de lemn Margina-Reșița a propus de curînd la export un nou produs chimic: ulei de antrenare. Acest produs se folosește la separarea prin antrenare azeotropă a acidului acetic din apele pirolignoase obținute la distilarea uscată a lemnului. Primul contract pentru livrarea a peste 50 t din acest produs a fost semnat cu o firmă din R. S. F. Iugoslavia.

Acid formic

Acest produs se livrează la export de către uzinele Carbosin din Copșa Mică. Unul dintre cele mai importante contracte din acest an pentru livrare de acid formic a fost recent încheiat cu o firmă din R.F.G. Firma intenționează să achiziționeze și pentru 1965 o importantă cantitate de acid formic românesc.

Fenol

Fenolul românesc a devenit în acest an binecunoscut pe piața Suediei. Marfa, produsă de către Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Onești prin procedeul cumen, se livrează în Suedia atît în cisterne, cît și în butoaie. Ultimele contracte de fenol românesc pentru Suedia însumează peste 300 t.

Bicromat de sodiu

O firmă din Franța și alta din Italia au comandat în luna septembrie 150 t bicromat de sodiu românesc, marfă fabricată de către Combinatul chimic — Tîrnăveni. În cadrul livrărilor pe aceeași lună, vasul libanez Marlene a încărcat mai multe zeci de tone bicromat de sodiu românesc destinat pentru Italia.

Tripolifosfat de sodiu

Recent au fost încheiate primele contracte pentru livrarea de tripolifosfat de sodiu românesc la export. Aceste contracte însumează circa 700 t. Țările cumpărătoare sînt Austria, Siria și Israel.

Sulfat de sodiu

Pînă în anul 1964 sulfatul de sodiu a fost un produs de import pentru țara noastră. Producerea unor noi tipuri de îngrășăminte chimice la Uzinele de îngrășăminte chimice — Valea Călugărească, la care rezultă ca produs secundar sulfatul de sodiu, permite ca începînd din anul 1965 acest produs să apară la export în cantități însemnate.

Import de cauciuc natural și sintetic

La 10 septembrie a sosit în portul Constanța vasul Panagiotis Comantaros, care a descărcat o cantitate de peste 5 000 t cauciuc natural importat din Singapore — Malaezia. De asemenea vasul japonez Nagata Maru a descărcat la Constanța o cantitate de aproape 200 t cauciuc sintetic importat din Japonia. Marfa este destinată fabricilor de prelucrare a cauciucului din țara noastră.

Import de celuloză

Vasul romînesc Brașov a descărcat la Constanța circa 700 t celuloză, pe care a adus-o din portul Anvers. Marfa, de proveniență S.U.A., este destinată producției de fibre artificiale cord folosite ca inserție pentru anvelope.

De asemenea, recent a sosit la Constanța vasul romînesc Brăila, care a adus aproape 1 000 t celuloză încărcată în portul francez Rouen.

Import de polietilenă

Vasul Oakmore a descărcat tot la Constanța 100 t Rigidex (polietilenă de joasă presiune), marfă pe care a încărcat-o în portul englez Liverpool, iar vasul Apolonia, cîteva zeci de tone Celene (polietilenă de înaltă presiune), marfă încărcată în portul italian Siracuza.

* * *

La începutul acestui an a fost pusă în funcțiune în Uniunea Sovietică o uzină de tripolifosfat de sodiu cu o capacitate de producție de 100 t/zi, livrată de o societate belgiană. Aceeași societate urmează să monteze în curînd o instalație de fabricare a acidului fosforic cu o capacitate de producție de 170 t/zi.

★

În apropiere de rafinăria de la Burgas (R. P. Bulgaria), se construiește o uzină de polietilenă. Această uzină care ocupă un teren de circa 16 hectare va fi terminată anul viitor și va produce 10 000 t polietilenă anual. Ca materie primă va fi folosită etilena livrată de rafinării.

★

Între U.R.S.S. și Afganistan a fost semnat un acord pentru exploatarea zăcămintelor de gaze naturale din nordul Afganistanului la un nivel de producție de 2 miliarde m^3 anual începînd din luna octombrie 1966. Aproximativ 500 mil. m^3 vor fi folosiți local la o centrală termică și la o uzină de îngrășăminte azotoase, restul urmînd a fi exportat în U.R.S.S. printr-o conductă ce trebuie construită.

★

În anul 1965 industria chimică din R. P. Bulgaria va produce 5,1% din întreaga producție industrială. În comparație cu anul 1960, în anul 1980 producția industriei chimice va crește de aproximativ 25 ori.

În anul 1965 Combinatul chimic de la Dimitrovgrad și Uzina de îngrășăminte azotoase de la Stara Zagora vor livra 817 000 t îngrășăminte azotoase, ceea ce corespunde la o producție de 370 000 t amoniac. În anul 1970, producția de îngrășăminte fosfatice va atinge 160 000 t P_2O_5. Uzina Karl Marx va produce în anul 1965 285 000 t sodă calcinată. În următorii cinci ani va fi construit combinatul de celuloză și fibre artificiale pe bază de celuloză din lemn de fag, cu un profil de producție de 55 000 t/an celuloză, 34 000 t/an viscoză și 8 000—10 000 t/an fibre rayon.

Anul acesta va fi pusă în funcțiune o instalație pentru fabricarea policlorurii de vinil cu o capacitate de producție de 12 000 t/an. Producția industriei chimice bulgare în anul 1964 va crește cu peste 25% în comparație cu anul 1963.

★

În Republica Arabă Unită, la Assuan se va construi o uzină de carbid cu o capacitate de producție de 8 000 t/an. Această uzină pentru a cărei construcție și punere în funcțiune sînt necesari doi ani este livrată de R. P. Bulgaria.

★

Începînd din anul 1965 complexul chimic de la Kingisepp R.P.U. va livra anual 85 000 t fosfat.

★

Industria de medicamente din R. P. Ungară ocupă locul al șaselea în lume în ceea ce privește exportul. Aproximativ 50% din producție este exportată în 69 de țări.

★

În India se construiește cu ajutorul unor firme japoneze o nouă uzină de antibiotice al cărei montaj și punere în funcțiune durează doi ani.

★

Anul viitor, în Japonia, la Kawasaki, va fi pusă în funcțiune o fabrică de glicerină sintetică cu o capacitate de producție de 8 000 t/an. Noua instalație folosește procedeul Solvay.

★

În Japonia noul cauciuc sintetic pe bază de etilenă-propilenă prezintă un interes deosebit, numeroase firme fiind interesate în obținerea de licențe pentru procedeul Montecatini. În prezent se preconizează construirea a două uzine de cauciuc sintetic de acest tip, avînd fiecare o capacitate de producție de 10 000 t/an într-o primă etapă. Volumul investițiilor pentru o asemenea uzină este evaluat la 5,6—5,8 mil. dolari.

★

În anul 1965 în R. P. Polonă industria chimică va produce 199 000 t materiale plastice, din care 60 000 t policlorură de vinil, 12 000 t polistiren, 10 000 t polietilenă. Producția de cauciuc sintetic va atinge 45 000 t, iar cea de fibre sintetice 29 000 t, din care 12 000 t steelon, 10 000 t fibre poliacrilonitrilice și 7 000 t fibre poliesterice.

Investițiile acordate industriei chimice poloneze în acest an, circa 9,5 miliarde zloți, sînt axate pe dezvoltarea complexului petrochimic de la Plock, a uzinelor de amoniac de la Tarnow și Kedzierzyn, a fabricilor de fibre sintetice de la Blahovnia, de la Lodz și de la Gorzov. În afara acestora, anul acesta a început construcția unei uzine de anvelope la Olsztyn și a unei mine de sulf la Machow în apropiere de Tarnobrzeg.

Producția de îngrășăminte chimice prevăzută a se realiza în anul 1964 este de 400 000 t, cu tendințe de creștere la peste 1 mil. t în anul 1970.

Producția de furfurol este marcată printr-o nouă instalație pusă în funcțiune la începutul acestui an la Bydgoszcs. Capacitatea de producție finală a acestei instalații este de 1 000 t/an.

La Torun a început fabricarea de fibre poliesterice denumite Elana. În prima etapă noua instalație dispune de o capacitate de producție anuală de 3 500 t, cu tendința de dublare la 7 000 t/an. Pînă la sfîrșitul anului 1967 se prevede o creștere a capacității de producție pînă la 18 000 t/an.

★

O firmă olandeză a contractat livrarea unei instalații de uree în R. P. Chineză. Capacitatea de producție a acestei instalații este de 125 000 t/an. Procedeul folosit este stamicarbon, care asigură în prezent 30% din producția mondială de uree.

★

O uzină de formaldehidă ce va fi pusă în funcțiune în cursul acestui an în S.U.A. costă 1 mil. dolari. Capacitatea de producție a acestei uzine este de 2 000 t/an. Producția de formaldehidă rezultată va fi utilizată la fabricarea de rășini ureoformaldehidice și de rezorcină.

★

R. P. Chineză a achiziționat din Japonia în cursul anului 1963 210 000 t clorură de amoniu pentru a fi folosită ca îngrășămînt. Pentru acoperirea necesarului de azot, firmele japoneze oferă în continuare sulfat de amoniu și uree.

★

În Japonia se manifestă o tendință de creștere continuă a consumului de policlorură de vinil. La sfîrșitul anului 1963, producția lunară de policlorură de vinil de ordinul a 29 000 t nu a putut acoperi cnsumul care a fost în aceeași perioadă de ordinul a 33 000 t lunar.

Această situație a determinat unele firme să ia în considerație realizarea unor noi capacități de producție.

★

În Mexic se construiește o uzină de uree cu o capacitate de producție de 45 000 t/an, cu ajutorul unor firme japoneze. Volumul investițiilor necesare realizării acestei uzine este apreciat la 13,3 mil. dolari.

★

Exporturile de medicamente poloneze au atins în anul 1963 88 mil. zloți, reprezentînd circa 25% din volumul exporturilor industriei chimice.

Printre țările importatoare de medicamente poloneze figurează Elveția, R. F. Germană, Franța și Anglia. Pentru anumite produse, ca sulfamidele și salicilații, patru cincimi din producția poloneză sînt destinate exportului. Industria de medicamente poloneză livrează acum peste 600 de sortimente de medicamente de sinteză și biosinteză.

★

În Turcia, tehnicienii polonezi construiesc o fabrică de acid boric al cărui volum de investiții este apreciat la 1,2 mil. dolari. De asemenea, tehnicienii polonezi vor moderniza instalațiile pentru obținerea sulfului de la Keciborlu. Costul acestor amenajări este apreciat la 127 000 dolari.

★

Uzina de îngrășăminte azotoase de la Grodno — R.S.S. Bielorusă a fost pusă în funcțiune cu o lună înaintea termenului fixat. Această uzină produce azotat de amoniu și uree. Ca bază de materii prime folosește gazele naturale din gazoductul din Dachava.

★

În R.S.S. Bielorusă s-au explorat în ultimul timp importante zăcăminte de săruri de potasiu. Numai zăcămîntul de la Starobin are rezerve de ordinul a 3,6 miliarde t. Pentru valorificarea acestor zăcăminte Institutul din Minsk a elaborat un procedeu de îmbogățire a minereurilor care permite obținerea unor concentrate-standard cu un conținut de 63,5% clorură de potasiu.

În cadrul aceluiași institut s-a pus de asemenea la punct și un model de separator centrifugal care duce la reducerea prețului de cost al îngrășămintelor potasice cu 40%.

★

Planul cincinal de dezvoltare a industriei mexicane prevede investiții în valoare de 250 mil. dolari în perioada anilor 1961—1966. Din această sumă 66% va fi alocată dezvoltării industriei petrochimice. Societatea de stat pentru petrol va construi în această perioadă 18 fabrici. Se prevede ca în anul 1966 producția industriei petrochimice mexicane să se ridice la 1 300 000 t, cu o valoare anuală de 160 mil. dolari.

★

Industria chimică maghiară și-a dublat capacitatea de producție, datorită construcției a 20 de noi uzine. Printre acestea se numără: Uzinele de la Pecs pentru obținerea alcoolilor grași, avînd o producție de 3 000 t anual.

Procedeul de fabricare a alcoolilor grași a fost realizat în cadrul Institutului de cercetări pentru tehnica presiunilor înalte și constă în hidrogenarea continuă a acizilor grași în pat fluidizat, folosind drept catalizator cromit de cupru. Aceeași uzină va fabrica 600 t sorbitol/an, prin hidrogenarea la înaltă presiune a glucozei; sorbitolul va fi folosit în cea mai mare parte la prepararea vitaminei C.

Marele complex chimic de la Szolnok cuprinde în prezent o uzină de acid sulfuric cu o capacitate de 120 000 t/an și o fabrică de superfosfați cu o producție de 200 000 t/an.

Complexul chimic de la Szolnok furnizează în prezent 60% din producția națională de acid sulfuric și 40% din cea de superfosfat.

Dezvoltarea industriei chimice maghiare este strîns legată de descoperirea unor surse ieftine de energie. Astfel, în ultimii 7 ani au fost descoperite zăcăminte de gaz metan a căror rezervă este evaluată la 3 mil. m^3.

Numai prin construirea magistralei Hajduzoboszlo — Budapesta, care va fi dată în funcțiune în cursul anului 1964, vor fi alimentate cu energie 32 mari uzine chimice.

★

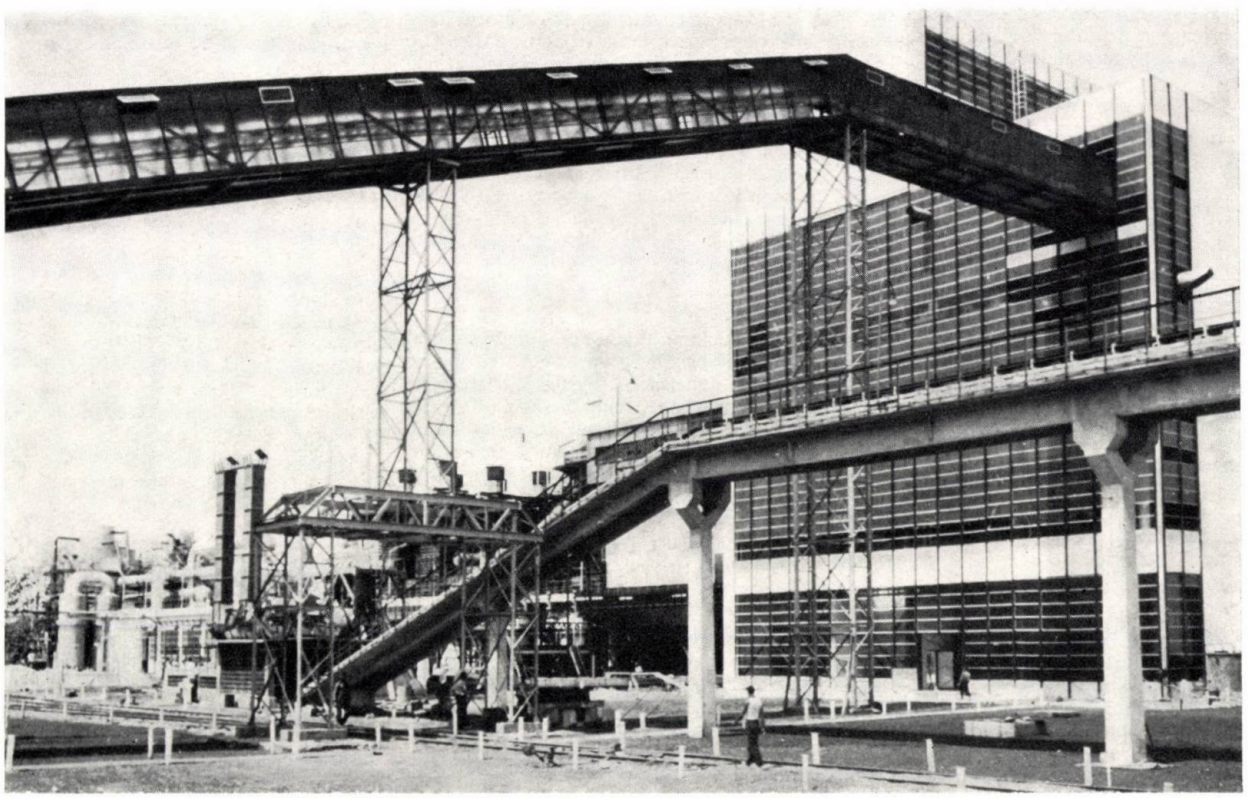
Industria chimică iugoslavă va fi dotată în curînd cu două mari noi uzine: uzina de la Prahovo și cea de la Kosovska-Mitrovica.

Uzina de la Prahovo este una dintre cele mai moderne unități din lume pentru producerea superfosfatului În prima fază uzina va avea o producție de 1 800 t/zi. Ea va folosi acidul sulfuric produs de fabrica de la Bor.

Uzina de la Kosovska — Mitrovica va produce de asemenea îngrășăminte. Ea va avea o producție de 800 t/zi.

Sînt în curs de întocmire proiectele de construire a unei mari rafinării de petrol la Pancevo în apropiere de Belgrad. Noua rafinărie va avea o capacitate de 1 200 000 t/an; se vor obține produse petroliere curente: propan, butan, diverse benzine, carburanți pentru avioane, motorine și uleiuri speciale.

Într-o fază ulterioară de dezvoltare a rafinăriei se prevăd fabricarea de uleiuri lubrifiante, precum și prelucrarea produselor petrochimice.



Combinatul de îngrășăminte — Turnu-Măgurele. Un aspect de la fabrica de acid sulfuric.

Cărți noi

Industria Romîniei 1944—1964

Editura Academiei R.P.R., București, 1964, 803 p., format 175×200 mm.

Ca urmare a industrializării socialiste a țării, premisa importantă a reconstrucției și progresului rapid al economiei naționale, industria a devenit un factor conducător, imprimînd un caracter dinamic creșterii forțelor de producție ale țării, dezvoltării tuturor ramurilor economiei naționale. Succesele obținute de poporul romîn în opera de industrializare socialistă a țării, dezvoltarea diferitelor ramuri ale economiei naționale, modificările survenite în industria țării, ca urmare a ritmurilor diferențiate pe ramuri, au fost oglindite în numeroase studii și lucrări din literatura noastră economică. Noua lucrare « Industria Romîniei », elaborată de un colectiv de oameni de știință și cadre din conducerea ramurilor industriei noastre, sub îngrijirea acad. prof. V. Malinschi, prof. R. Moldovan, membru corespondent al Academiei R.P.R., și prof. V. Rausser, completează cu date și cifre recente literatura existentă, reprezentînd un tablou sugestiv și viu al drumului parcurs de industria Romîniei în cei 20 de ani care au trecut de la eliberare. Bogat documentată cu material faptic și exemple și scrisă într-un stil cursiv, lucrarea reliefează multiplele fenomene și aspecte care caracterizează procesul de dezvoltare industrială în ultimele două decenii, reprezentînd o sintetizare a experienței dobîndite de poporul romîn sub conducerea partidului în înfăptuirea industrializării socialiste a țării.

Volumul cuprinde 16 capitole. Primele șase capitole reprezintă studii teoretice de sinteză. Autorii explică pe larg politica creatoare, mobilizatoare și eficientă inițiată și promovată de Partidul Muncitoresc Romîn în dezvoltarea planificată a economiei naționale, în special în domeniul industriei. Sînt combătute pseudoteoriile burgheze cu privire la dezvoltarea industriei romînești și sînt analizați o serie de factori care caracterizează industrializarea socialistă, ca, de exemplu: ritmul înalt de creștere a producției industriale și schimbarea locului industriei în economia națională, modificările în structura producției industriale, valorificarea superioară a resurselor industriale, politica de ridicare a nivelului tehnic al producției, industrializarea și înzestrarea tehnică a agriculturii. De asemenea, au fost analizate cu atenție problemele legate de politica de investiții în industrializarea socialistă, repartizarea teritorială a forțelor de producție și pregătirea cadrelor necesare industriei socialiste și creșterea nivelului de trai material și cultural al populației, ca laturi și aspecte esențiale ale industrializării.

După aceste capitole, care completează și subliniază interdependența dintre industrie și celelalte ramuri ale economiei, urmează zece capitole în care se tratează separat dezvoltarea diferitelor ramuri ale industriei din țara noastră: baza energetică și electrificarea țării, industria petrolului, industria minieră, industria siderurgică, industria construcțiilor de mașini și a prelucrării metalelor, industria chimică, industria de exploatare și prelucrare a lemnului, industria materialelor de construcții, industria ușoară și industria alimentară. După o scurtă privire retrospectivă a situației ramurii industriale în perioada antebelică, se prezintă situația acestei ramuri, în ansamblu și pe subramuri, în anii puterii populare. Sînt abordate o serie de probleme importante, ca de exemplu lărgirea bazei de materii prime, dezvoltarea capacității de producție, introducerea progresului tehnic, creșterea productivității muncii și reducerea prețului de cost, eficiența economică a producției, cercetarea științifică și proiectarea, pregătirea cadrelor etc.

Astfel, de exemplu, în capitolul « **Industria chimică** », autorul, tov. ing. M. Florescu, ministrul industriei petrolului și chimiei, după ce descrie situația industriei chimice pînă la naționalizare, înapoierea ei în această perioadă în privința nivelului tehnic și a capacităților de producție, respectiv a utilizării acestora, analizează situația industriei chimice în anii 1948—1950, caracterizată prin comasarea atelierelor și întreprinderilor mici în întreprinderi mari, ridicarea capacităților de producție, organizarea primului institut de cercetări și proiectări pentru industria chimică. Dezvoltarea de ansamblu a industriei chimice în perioada planurilor de perspectivă este ilustrată prin cifre statistice și grafice care confirmă pe deplin ritmul susținut al dezvoltării industriei chimice în anii puterii populare, depășind din acest punct de vedere dezvoltarea altor ramuri industriale din țară, precum și dinamica multor țări capitaliste cu industrie chimică tradițională. Cu deosebită atenție sînt apoi analizate principalele direcții ale dezvoltării industriei chimice românești: produse sodice și clorosodice, îngrășăminte și antidăunători și în special industria petrochimică, ca ramură principală care determină caracterizarea dezvoltării industriei organice de sinteză din țara noastră, produse obținute prin chimizarea gazului metan (acetilenă, metanol și formaldehidă, solvenți clorurați etc.), produse obținute prin prelucrarea secundară a țițeiului (reformare catalitică, piroliză) etc. Ca realizări pentru valorificarea superioară a bogățiilor de materii prime petrochimice din țara noastră a fost prezentată apoi dezvoltarea sectoarelor de fire și fibre sintetice, cauciuc sintetic și materiale plastice, precum și a sectorului de detergenți sintetici. În continuare au fost analizate realizările înregistrate de industria de coloranți și pigmenți organici, industria de cerneluri, lacuri și vopsele, industria de medicamente, industria de celuloză, industria de metale neferoase și de elemente rare. În toate aceste sectoare industriale se remarcă drept caracteristică generală a noilor unități construite și a celor în curs de construcție nivelul tehnic ridicat al utilajelor și al tehnologiilor folosite, precum și modernizarea la profil optim de fabricație a unităților vechi.

Eficiența economică a dezvoltării industriei chimice a fost privită în special în lumina chimizării agriculturii — pentru ridicarea continuă a fertilității solului și a combaterii dăunătorilor —, a lărgirii bazei de materii prime pentru industria textilă, a folosirii materialelor plastice în industria constructoare de mașini, în domeniul construcțiilor de utilaje chimice, în industria electrotehnică, în domeniul construcțiilor civile și industriale, în industria bunurilor de larg consum etc.

Cum o contribuție esențială la dezvoltarea și perfecționarea producției o are cercetarea științifică, acest aspect al activității sectorului chimic a fost analizat pe baza a numeroase date statistice și exemple. Se arată, între altele, că multe dintre lucrările de cercetare efectuate în institutele departamentale sînt originale sau cel puțin anumite faze din tehnologii sînt rezolvate în mod original, ceea ce a făcut ca ele să fie înregistrate ca invenții.

Ca o altă contribuție importantă la dezvoltarea industriei chimice, activitatea de proiectare a fost, de asemenea, prezentată pe baza a numeroase exemple ilustrative.

În final au mai fost menționate pe scurt problema calificării cadrelor, ridicării productivității muncii și exportului de produse chimice etc.

Rod al unei îmbinări între cercetarea științifică a problemelor de sinteză și analiza ramurilor industriale, ca rezultat al unei colaborări strînse dintre oameni de știință și cadre din conducerea ramurilor industriale, volumul « Industria Romîniei » reprezintă o contribuție însemnată la cunoașterea dezvoltării industriei țării noastre realizate în cei 20 ani de la eliberare.

L. CATON și ST. I. POPESCU

Chimia analitică și chimia apei

Editura didactică și pedagogică, București, 1963, 292 p., 30 tabele, 14 fig., format 29×21 cm.

Această lucrare depășește cadrul unui curs universitar după modul cum a fost întocmită, deoarece poate servi mult și chimiștilor analiști, mai ales celor ce fac analize de ape. Autorii au prezentat în mod unitar problemele teoretice ale chimiei analitice și aplicații practice, metode de analiză a apelor, urmărind prin aceasta să asigure un bagaj de cunoștințe necesar studenților cu specialitatea piscicultură și stuficultură.

Bazele teoretice ale chimiei analitice, care ocupă mai mult de jumătate din volumul lucrării, sînt expuse într-o formă clară și foarte sistematizată. Lucrarea, avînd caracter didactic, cuprinde noțiunile elementare necesare introducerii în chimia analitică și ajunge progresiv pînă la expunerea principiilor metodelor moderne de analiză fotocolorimetrice, *p*H-metrice și complexometrice. Dintre metodele noi analitice, acestea sînt expuse cel mai pe

larg, deoarece sînt utilizate în analiza apei, dar autorii nu au neglijat să treacă în revistă şi alte metode moderne fizico-chimice folosite în analize. Ar fi fost util să fie mai pe larg prezentate metodele cromatografice şi mai ales cea cu schimbători de ioni, care tinde să devină o metodă analitică de viitor, fiind în prezent mult folosită la scară industrială pentru dedurizarea sau purificarea apelor.

După expunerea cunoştinţelor teoretice necesare, se trece la expunerea metodelor de analiză a apelor, dînd cea mai mare dezvoltare analizelor de laborator. Metodele indicate sînt explicit expuse astfel încît să poată fi direct aplicate în practică; unde autorii au considerat că este cazul se dau şi lămuriri necesare în legătură cu tehnica de lucru, prepararea reactivilor etc. Se remarcă utilizarea, pe lîngă metodele clasice volumetrice folosite la analiza de ape, şi a metodelor moderne amintite anterior. Exemplele de calcul, deşi se încadrează în caracterul didactic al lucrării, sînt de un real folos celor ce utilizează aceste metode în laboratoare pentru controlul apelor. Deşi obiectivul acestei părţi din carte este acela de a prezenta metode de analiză a apelor utilizate în piscicultură, cele mai multe dintre analizele de laborator descrise sînt comune pentru multe categorii de ape: potabile, industriale etc. Ar fi fost bine să fie indicat că o parte din aceste metode sînt standardizate.

Cartea de faţă poate fi folosită bine nu numai de analişti, ci şi de biochimişti, hidrobiologi etc.

COLECTIV S. PARTENIE

Manualul laborantului chimist, I

Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963, 290 p., 75 fig., 10 tabele

Scopul acestei lucrări a fost acela de a asigura un material documentar cît mai divers pentru cei ce-şi însuşesc profesiunea de laborant chimist. Cartea avînd acest caracter general cuprinde cunoştinţe din diverse domenii ale chimiei analitice, tratate la un nivel mediu.

După o prezentare a ustensilelor de laborator folosite în mod curent, autorii expun operaţiile de bază în laborator (dizolvarea, concentrarea soluţiilor, precipitarea, filtrarea şi spălarea precipitatelor, uscarea şi calcinarea), după care se ocupă de purificarea substanţelor chimice (cristalizarea şi sublimarea, distilarea şi antrenarea cu vapori, extracţia cu solvenţi), descriind modul de executare a operaţiilor.

Este bine că s-a acordat o atenţie specială acestor operaţii întîlnite în orice laborator chimic şi ar fi fost util să se dezvolte şi unele operaţii tratate mai succint: adsorbţia pentru purificarea lichidelor, spălarea şi uscarea gazelor etc.

Două succinte capitole — unul consacrat preparării soluţiilor şi al doilea noţiunilor elementare despre structura materiei şi reacţiile chimice — servesc ca o introducere în chimia analitică calitativă, căreia autorii i-au acordat cel mai mare volum din lucrare. Pentru identificarea cationilor şi anionilor se dau reacţiile pe cale uscată şi cele pe cale umedă, după care se arată schema de separare a elementelor din fiecare grupă şi identificarea lor ulterioară. Reacţiile pentru determinări semimicro sînt, însă, foarte sumar prezentate.

Pentru analiza substanţelor organice sînt date metode de analiză elementară, arătîndu-se şi modul de lucru pentru determinări cantitative semimicroanalitice. Analizei funcţionale organice îi este consacrat un capitol special în care se descriu metodele de identificare a diverselor grupe funcţionale.

Dintre metodele de analiză cantitativă, gravimetria şi volumetria sînt mai dezvoltate. Cele cîteva exemple de determinări gravimetrice sînt utile, dîndu-se numeroase indicaţii operatorii strict necesare în practică. Se expun metode volumetrice bazate pe reacţii de neutralizare sau de oxidoreducere. Dintre metodele de analiză a gazelor sînt prezentate numai cele bazate pe absorbţia lor în diverşi reactivi chimici.

Ca metode speciale de analiză cantitativă sînt trecute în revistă electrogravimetria, conductometria, potenţiometria şi colorimetria, în timp ce alte metode sînt numai enunţate: cromatografia, polarografia, *p*H-metria etc.

Avînd în vedere dezvoltarea deosebită a metodelor fizico-chimice de analiză, ar fi fost indicat ca acestor metode moderne să li se acorde o atenţie mult mai mare.

Cartea este utilă pentru iniţierea în tehnica lucrărilor de laborator a celor ce fac primii paşi în această profesie, volumul II contribuie la o calificare mai avansată după specificul de lucru al laboratoarelor.

Din lista cărţilor intrate în biblioteca Centrului de documentare al industriei petrolului şi chimiei.

NEMCENKO, V. V. şi SITINA, N. I.

Opisanie speţialnih vidov tehniceskoi literaturi. Metodiceskoe i prakticeskoe posobie.
Descrierea fişelor speciale în documentarea tehnică. Manual metodic şi practic.
Izdatelstvo Vsesoiuznoi Knijnoi palati, Moskva, 1963, 94 p.

BOLLENBACK, G. N.

Methyl glicoside. Preparation physical constants, derivatives.
Metilglicozida. Preparare, constante fizice, derivaţi.
Academic Press Inc. Publish., New York, 1958, 183, p.

BURR, J.

Traier applications for the study of organic reactions.
Aplicarea trasoarelor în studiul reacţiilor organice.
Interscience Publishers, New York, 291 p.

HROMOV, A.

Proizvoditelnost truda v promîşlennosti S.S.S.R.
Productivitatea muncii în industria U.R.S.S.
Ekonomizdat, Moskva, 1963, 162 p.

JDANOV, A. I.

Ekonomiceskaia effektivnost modernizaţii oborudovania.
Eficienţa economică a modernizării utilajului.
Ekonomizdat, Moskva, 1963, 199 p.

ROBERTS, DJ.

Vvedenie v analiz spektrov la M R visokovo razreşenia (spinspinovoie vzaimodeistvie). Traducere din limba engleză.
Introducere în analiza spectrelor de rezonanţă magnetică nucleară, rezolvată la nivel înalt. (reacţia spin-spin).
Izdatelstvo innostranoi literaturi, Moskva, 1963, 125 p.

BUKOLA, MIECZYSLAW ş. a.

Destylacja frakcyjna w laboratorium.
Distilarea fracţionată în laborator.
Panstwowe Wydawnistwo Naukowe, Warszawa, 1958, 381 p.

BAUMGARTEN, G.

Die Herzwirksamen Glykoside.
Glicozidele care acţionează asupra inimii.
V. E. B. Georg Thieme, Leipzig, 1963, 316 p.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimie şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.), Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 14.72.10 176 Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136.402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 5. Index 43 404. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560 11 759 1962.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «Arta grafică», Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti.

OSZAKI KÖNYVTÁR 1983

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

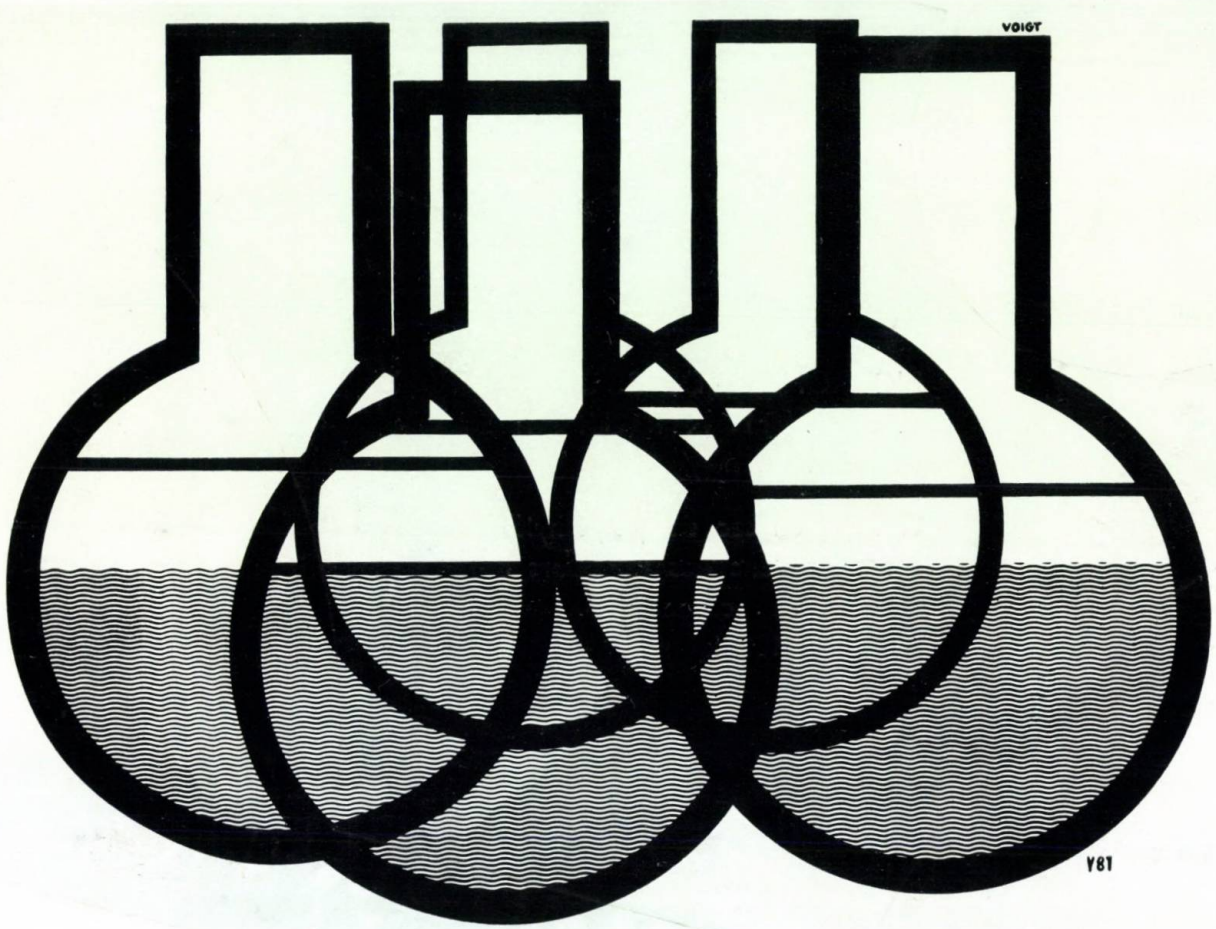
BICHROMATE DE SOUDE DE FABRICATION ROUMAINE
Min. 66% CrO_3

Emballé en sac de polyéthylène contenus dans des tambours de métal d'une capacité de 50 et 100 kg net.

CHIMIMPORT BUCURESTI

EXPORTATEUR UNIQUE
POUR LA ROUMANIE :

CHIMIMPORT
BUCAREST—ROUMANIE
10, Bd. Republicii — B.P. 525
Tél. 16—06—36. Télex: 215
Télég. CHIMIMPORT — Bucarest



Sortimentul mereu îmbogăţit de produse chimice înnobilate şi utilizările lor din ce în ce mai largi în economie constituie rezultatele cercetărilor intense şi ale lucrărilor de dezvoltare a producţiei noastre.

Octandiol tehnic

este un alcool polivalent foarte vîscos, solubil în apă, folosit pentru fabricarea răşinilor sintetice, a plastifianţilor pentru materiale plastice şi a cernelurilor de imprimare pentru stampile.

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA

Informaţii pentru export la:

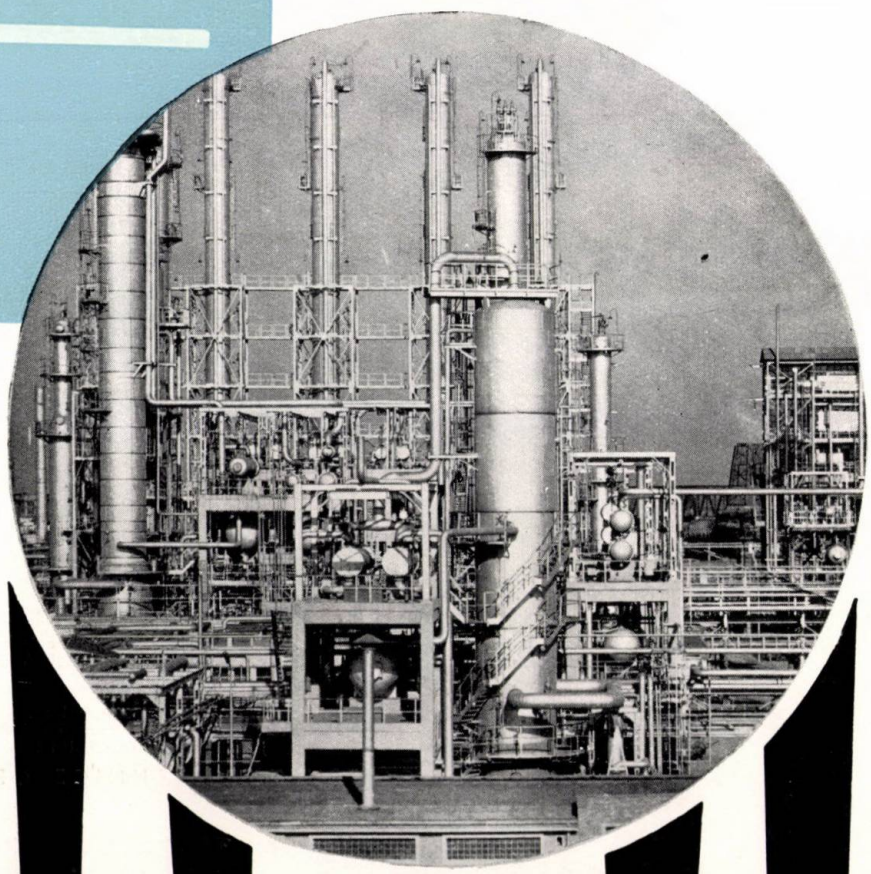
Deutscher Innen- und Aussenhandel Chemie
Berlin C2 Georgenkirchplatz 6 — 12

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA • SCHKOPAU ÜBER MERSEBURG

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

INDUSTRIALEXPORT

BUCHAREST — RUMANIA
2, Gabriel Peri Street
Telex 224 ✧ Telephone 116



POUR LA CONSTRUCTION DE FABRIQUES CHIMIQUES ET PÉTROCHIMIQUES

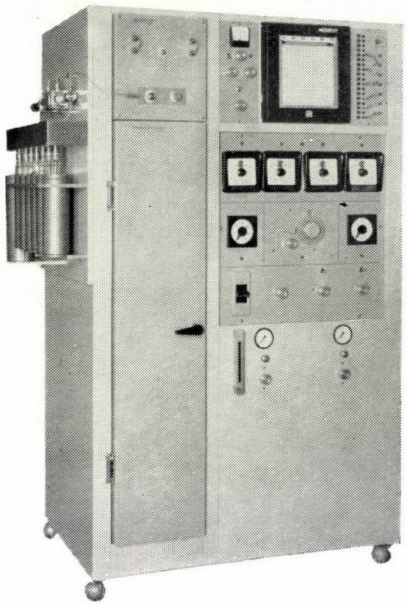
- ✧ grâce aux instituts spécialisés et aux usines de la R.P.R., assure l'exécution sur place, en laboratoire et dans des stations-pilote, de recherches concernant les matières premières en vue d'établir le procédé technologique optimum;
- ✧ élabore les projects nécessaires;
- ✧ assure la livraison, à bref délai, d'outillages de qualité supérieure.

Le montage et la mise en route des installations, ainsi que la formation des cadres chargés de les desservir sont effectués par des spécialistes roumains hautement qualifiés.

INDUSTRIALEXPORT

CROMATOGRAFUL PREPARATIV FRACTOVAP

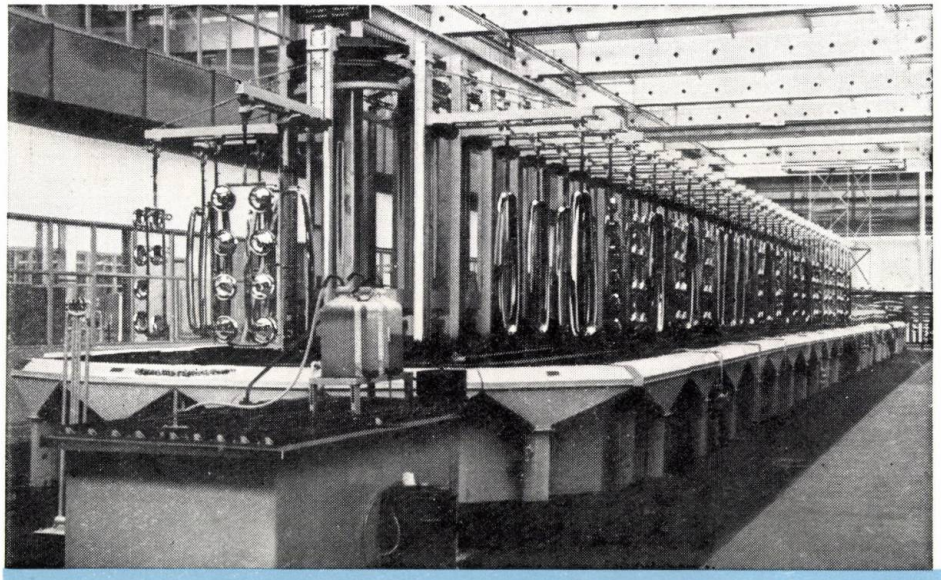
model P



- Cromatograf preparativ şi analitic
- Sistem cu una sau două coloane
- Comandă cu program liniar izotermic sau automat pentru reglarea temperaturii
- Injector automat de mare capacitate pentru 0,3—12 ml
- Coloane preparative cu diametru mare de înaltă capacitate
- Sistem de încălzire rapidă (50—300°C în 10 min) şi răcire (300—50°C în 5 min)
- Selector automat de maxime
- Colector de fracţiuni cu program, prevăzut cu supapă statică şi cuve de condensare perfect etanşe
- Sistem de recirculare a purtătorului
- Manipulare complet automatizată şi nesupravegheată
- Domenii de temperatură:

evaporatorul:	50—350°C
cuptorul coloanei:	50—300°C
detectorul:	50—350°C

CARLO ERBA
SCIENTIFIC INSTRUMENTS DIVISION
VIA IMBONATI 24 - MILANO (ITALY)



GALVANOTEHNICĂ MODERNĂ

BLASBERG livrează:

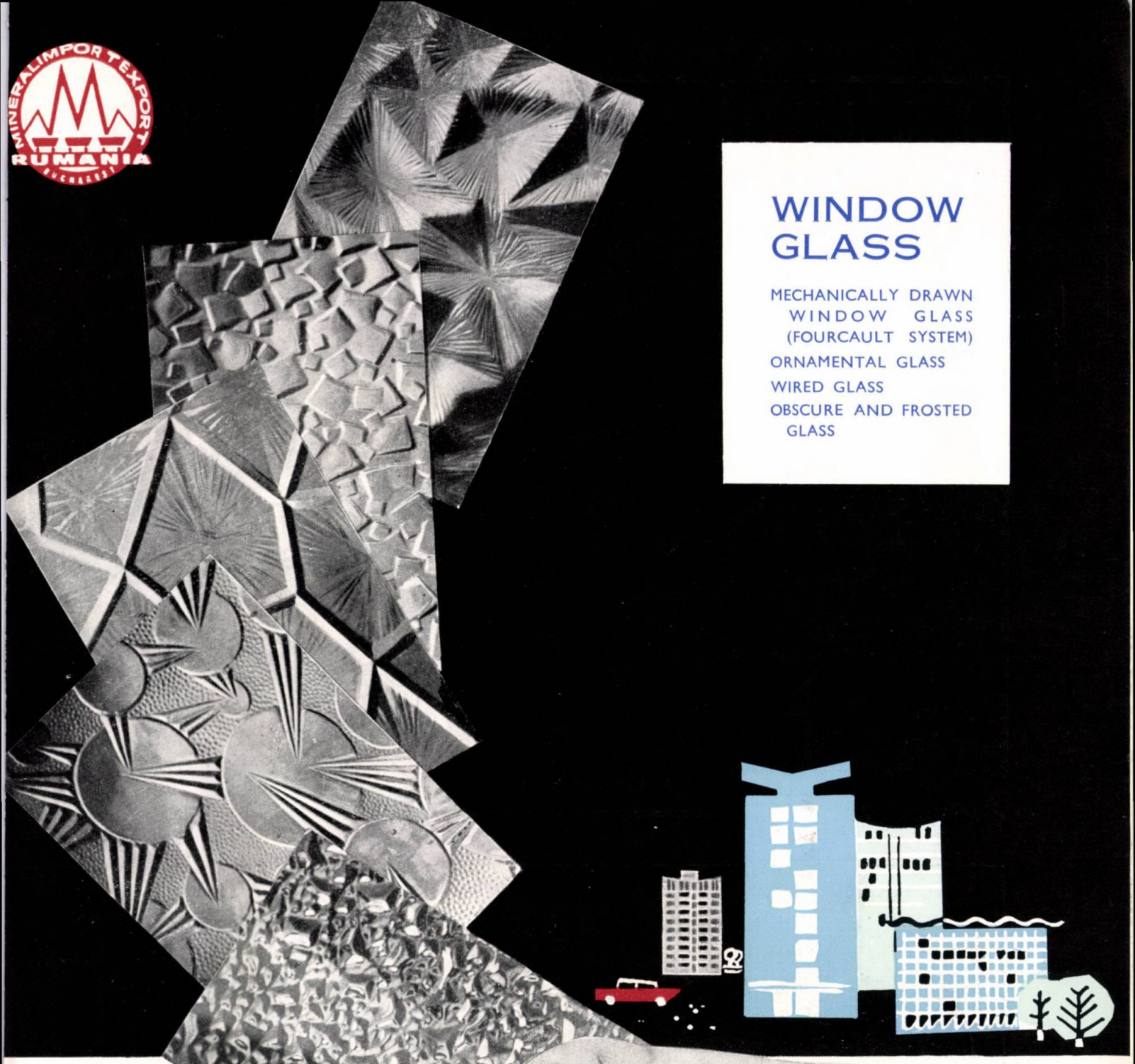
Produse cu destinaţie specială

Instalaţii de mare capacitate şi unităţi de automatizare pentru toate procedeele de înnobilare a suprafeţei.
Instalaţii speciale pentru neutralizarea apelor reziduale.
Chimicale şi preparate de mare eficacitate pentru orice tip de tratament superficial al metalelor pe cale galvanică şi chimică.
Instalaţii de automatizare complexă cu program.
Băi de nichelare strălucitoare de mare productivitate pentru densităţi de curent de pînă la 16 A/dm².
Băi de cromare dură.
Băi de cromare cu autoreglare.
Protectoare de crom pentru evitarea degajării de vapori toxici din băi.
Băi de metale nobile.
Băi de cuprare strălucitoare, acide şi alcaline.
Băi de zincare şi cadmiere strălucitoare.
Băi de cositorire strălucitoare.
Eloxal strălucitor.
Paste lichide de abraziune şi polisare.
Baie de zincare „Helios“ ZF—TR.
Baie de zincare „Helios“ ZF.
Baie de cositorire strălucitoare „Stannastar“.

CONSULTAŢII TEHNICE GRATUITE

BLASBERG

Friedr. Blasberg, Solingen
G. m. b. H. & Co. KG
Spezialfabrik für Galvanotechnik
Telefon (02122) 78061 · 565 Solingen-Merscheid · FS 08514835
REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ



WINDOW GLASS

MECHANICALLY DRAWN WINDOW GLASS (FOURCAULT SYSTEM)

ORNAMENTAL GLASS

WIRED GLASS

OBSCURE AND FROSTED GLASS

offers:

Mineralimportexport

STATE ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

Bucharest — Rumania

Colonadelor—Street, 3 — Phone: 15.09.30

Cable: „MINERALIMPORTEX"—Bucharest

COMPRIMAREA GAZELOR FĂRĂ LUBRIFIANT

INDUSTRII CHIMICE

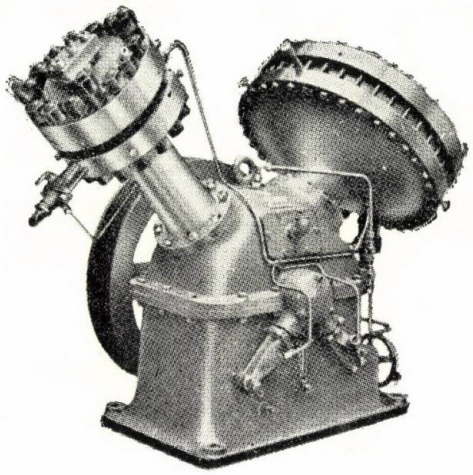
COMPRESOARE CU MEMBRANĂ

pentru toate gazele perfect pure, presiuni pînă la **2 000 kg/cm²**.

Modele în oțel inoxidabil, monel, titan etc., pentru **gaze corosive** cu cap independent pentru gaze **periculoase sau radioactive**

COMPRESOARE
și
POMPE DE CIRCULAȚIE

cu membrană pentru orice gaz la toate presiunile



ENERGIE NUCLEARĂ

POMPE CU MEMBRANĂ

pentru orice lichide, toate presiunile,
cu debit fix sau reglabil în mers,
cu cap independent pentru lichide **periculoase sau radioactive.**

POMPE DOZATOARE

cu membrană la toate presiunile

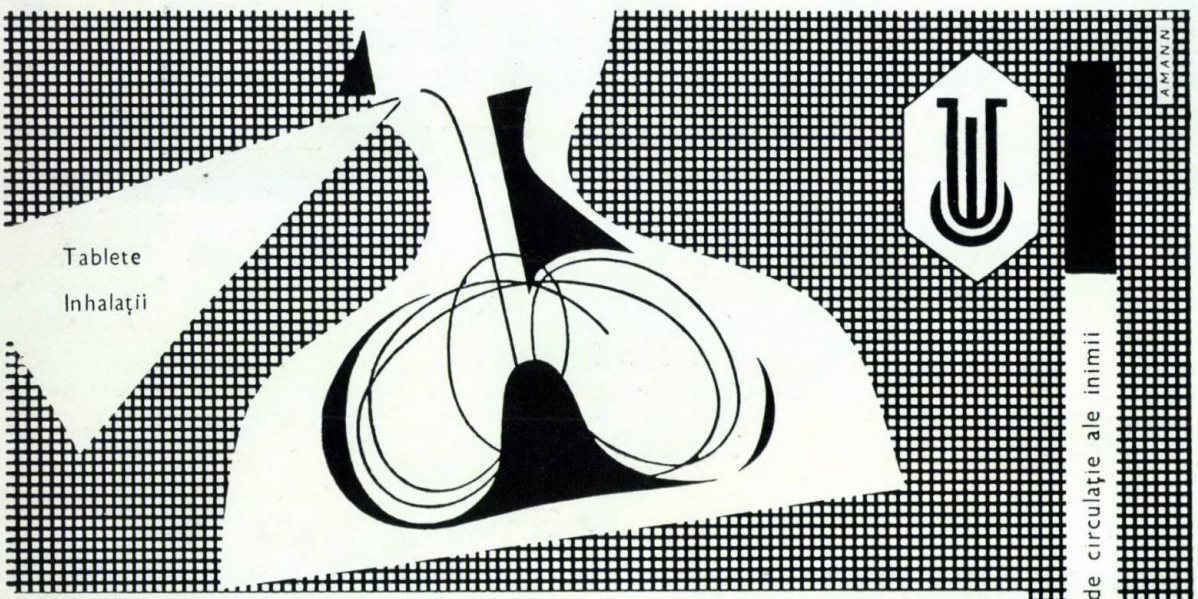
PULSOMETRE CU MEMBRANĂ

amplitudine și frecvență reglabile

CORBLIN

78 – 80 Boulevard Saint Marcel
Paris (5°), telefon 707 – 35 – 19
FRANCE
Telex 25905 Corblin Paris

Pentru terapeutica astmei bronhiale

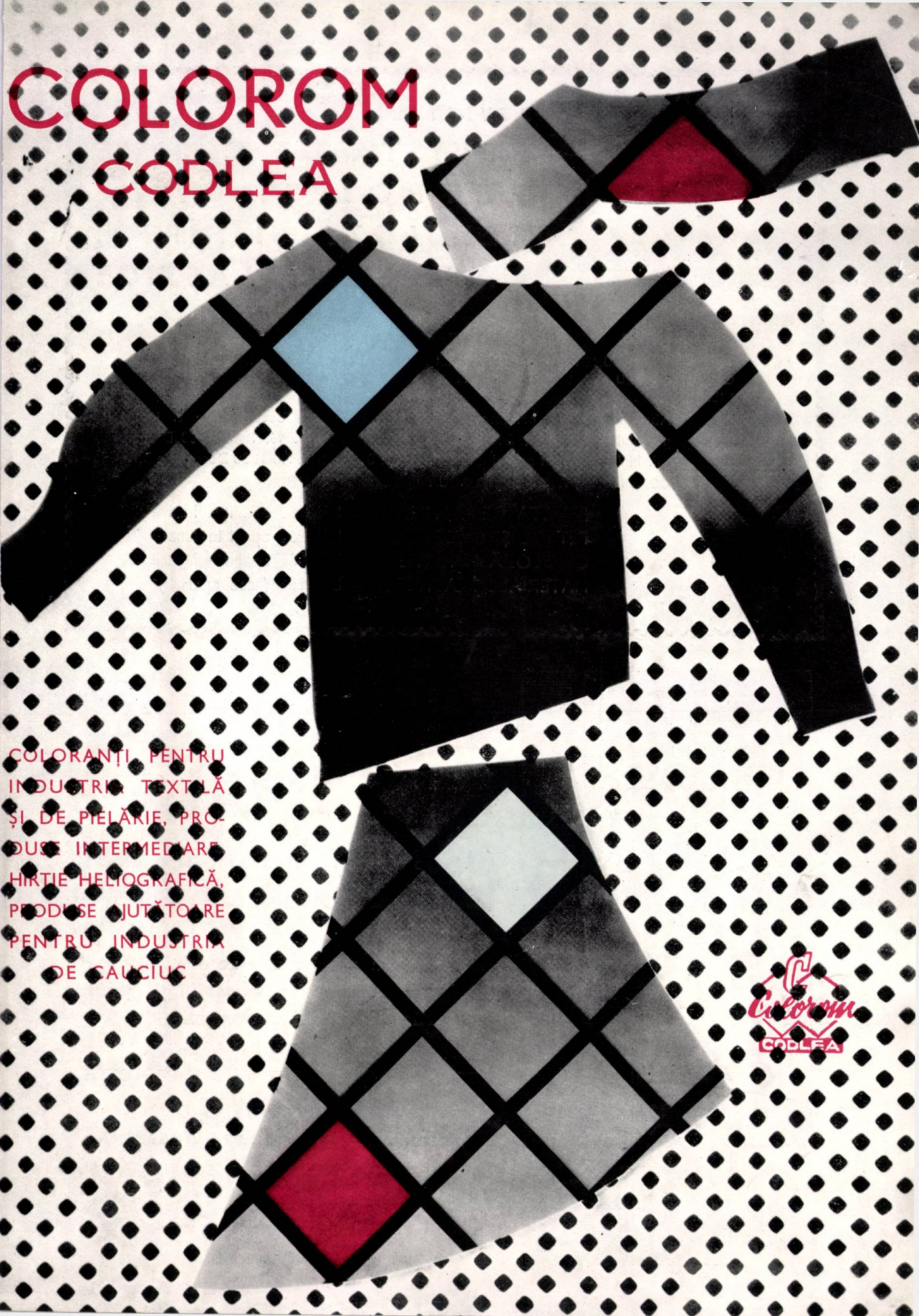


Un medicament din
Republica Democrată Germană

Novodrin

VEB Chemisches Werk Berlin–Grünau

COLOROM
CODLEA



COLORANȚI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ȘI DE PIELĂRIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HÎRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

Colorom
CODLEA

ABONAȚI-VĂ LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE
PETROL ȘI GAZE
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

EDITATE DE

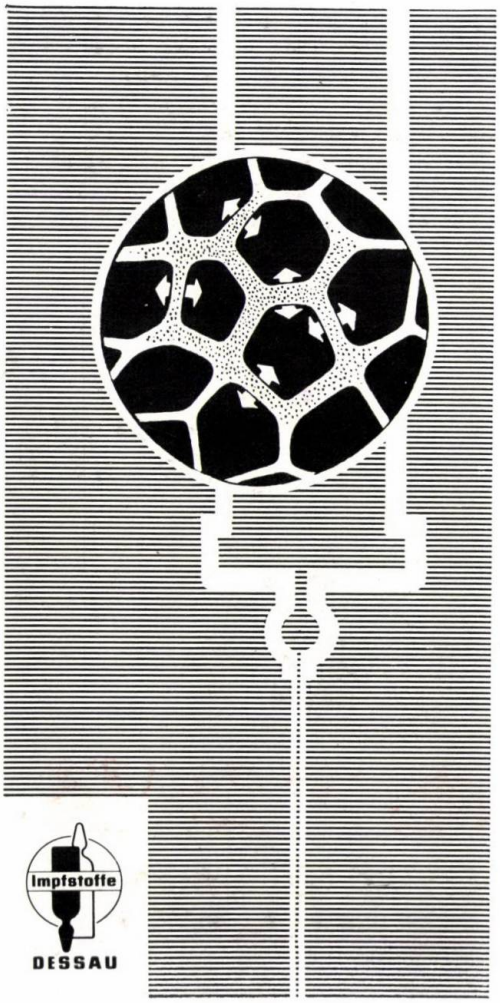
MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI

CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI — ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei, București, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 14.72.10/176, în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie B.R.P.R.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUȚII ESTE:

REVISTA DE CHIMIE	LEI 160 apariție lunară
PETROL ȘI GAZE	LEI 160 apariție lunară
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE	LEI 160 apariție lunară
MATERIALE PLASTICE	LEI 150 (șase apariții)



Impfstoffe
DESSAU

HYLASE

(Hyaluronidase) „Dessau"

150 U.I. **300 U.I.**

Pentru accelerarea resorbției prin mărirea permeabilității țesuturilor la injecții și perfuzii

FORSCHUNGSINSTITUT FÜR IMPFSTOFFE

DESSAU

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

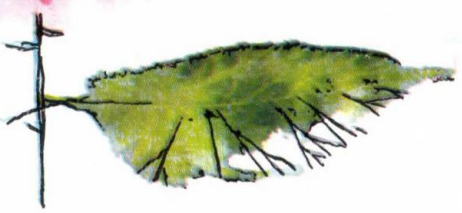
EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR

Emailurile «HEXOL» cu uscare la cuptor, pe bază de urezit sau melamină, asigură o calitate superioară a peliculelor, ca: luciu, duritate, elasticitate, rezistență la intemperii și păstrarea nuanței la 140°C.

Prezintă o productivitate mărită la aplicare. Timp de uscare 20—30 min între 110 și 140°C.

Aplicarea cu pistolul prin scufundare sau prin stropire electrostatică.

hexol



hexol

Emailurile pentru construcții pe bază de rășini alchidice se pot aplica pe metal, pe lemn, pereți gletuiți, vane pentru baie și diverse obiecte necesare finisării locuințelor, respectiv atît pentru interior cît și pentru exterior.

Prezintă un aspect și o calitate superioară a peliculelor față de emailurile pe bază de ulei.

Se aplică cu pensula sau cu pistolul în strat uniform, continuu și neted. Timp de uscare maximum 24 ore la temperatura ambiantă.

PENTRU ORICE OBIECTE METALICE

HEXOL

AZUR

FABRICA DE LACURI ȘI VOPSELE TIMIȘOARA